

Original document

APATITE-REINFORCED RESIN COMPOSITION

Patent number: WO0233004

Publication date: 2002-04-25

Inventor: ARAMAKI MASAOKI (JP); SONOBE KENYA (JP)

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND (JP); ARAMAKI MASAOKI (JP); SONOBE KENYA (JP)

Classification:


- international: C08L101/00; C08K3/32

- european:



Application number: WO2001JP08760 20011004

Priority number(s): JP20000314931 20001016; JP20010098880 20010330

Also published as:

 US2004034141 (A1)

Cited documents:

 JP2000119495
 JP2001089114

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **WO0233004**

A resin composition which is high in strength, rigidity, and heat resistance, has excellent toughness, and is excellent in weld strength retention, dimensional properties, surface appearance, and reworkability. It hence has a balanced combination of physical properties. The resin composition comprises a resin and apatite, and is characterized in that the apatite present in the resin composition has such a particle shape that the average diameter or average thickness (d) is 100 nm or small and the ratio of the average length (L) to the average diameter or average thickness (d), i.e., average aspect ratio (L/d), is 5 or higher.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide
Description of corresponding document: **US2004034141**

TECHNICAL FIELD

[0001] The present invention relates to a resin composition having a high strength, rigidity and heat resistance and excellent toughness, percent weld strength retention, dimensional properties, external surface appearance and reworkability comprising a resin and finely divided apatite having a high aspect ratio which is suitable for various industrial materials such as mechanical industrial parts and electrical and electronic parts.

BACKGROUND ART

[0002] It has heretofore been widely practiced to mix an inorganic filler with a resin for the purpose of improving or enhancing the characteristics of resin materials. For example, a method has been proposed which comprises mixing various inorganic fillers such as inorganic fibrous filler, e.g., glass fiber, carbon fiber, inorganic particulate material, e.g., talc, kaolin, mica, calcium carbonate, wollastonite, and layer structure compound, e.g., mica, montmorillonite, swelling fluoromica with a resin. Some of these materials have been used as various parts in the art of general-purpose consumers' products such as packaging material and vessel, automobile, electricity, electronics, machinery, industry, office machine, space, aviation, etc.

[0003] These related art techniques are advantageous in that the resulting molded products exhibit some improvement in strength and rigidity but are disadvantageous in that the products mixed with an inorganic fibrous filler such as glass fiber and carbon fiber exhibit an increased specific gravity, deteriorated external surface appearance or surface smoothness or lowered toughness. These related art techniques are also disadvantageous in that abrasion occurs with the cylinder, screw, mold, etc. in the extruder or molding machine during extrusion or molding. These related art techniques are further disadvantageous in that when subjected to recycling or reworking as required due to the recent growing environmental demand, the resulting products exhibits a drastic deterioration in physical properties such as strength and thus cannot be reused. Further, when a layer structure compound such as mica, montmorillonite and swelling fluoromica is used, the resulting molded products exhibit a drastically reduced weld strength, occasionally making it difficult to use as industrial materials.

[0004] Therefore, resin compositions having well-balanced physical properties, high strength, rigidity and heat resistance and excellent toughness, retention of weld strength, dimensional characteristics, external surface appearance and reworkability suitable for various machine industrial parts and industrial materials such as electrical and electronic parts which are different from the related art techniques have been industrially desired.

[0005] In order to solve the aforementioned problems, the present inventors proposed a resin composition made of a polyamide resin and finely divided apatite and found a polyamide which exhibits an enhanced rigidity and strength without impairing its toughness as disclosed in WO2000-11099. However, as a result of studies by the present inventors, it was found that since the finely divided apatite is spherical, the resulting polyamide leaves something to be desired in application to various parts such as automobile parts, electric and electronic parts and industrial machine parts.

[0006] On the other hand, as a composition made of a resin and apatite there has been disclosed a polyester composition made of a polyester resin and hydroxyapatite having an average primary particle diameter of from 5 to 200 nm, an average secondary particle diameter of from 0.1 to 10 [μ]m and a secondary particle diameter relative standard deviation of not greater than 0.95 in JP-A-2000-119495. Further, a composition made of a polymer resin and fibrous hydroxyapatite having an average fiber diameter of from 5 to 20 [μ]m and an average fiber length of from 100 [μ]m to 5 mm is disclosed in JP-A-63-132810. Referring to the characteristics of the apatites taught therein, the former is finely divided but has no reference to the average aspect ratio of apatite while the latter has a high aspect ratio but a great average diameter.

[0007] The present inventors' studies show that the more applicable to industrial parts these compositions are, the more insufficient are their strength, rigidity and heat resistance and the more are ill-balanced their toughness, retention of weld strength, external surface appearance and reworkability.

[0008] Referring to finely divided acicular apatite having a high aspect ratio, Masahiro Yoshimura et al. disclose a method which comprises subjecting a low crystallinity apatite with additives such as ethylenediaminetetraacetic acid added thereto to hydrothermal synthesis in Journal of The Chemical Society of Japan, 1991, (10), pp. 1,402-1,407. However, the present inventors' studies show that this method has a remarkably low yield and thus can be difficultly used on an industrial basis.

[0009] Therefore, in the related art techniques, no resin compositions made of a resin and finely divided acicular apatite having a high aspect ratio are known, and their characteristics have been unknown.

[0010] An object of the present invention is to provide a resin composition comprising a resin and apatite excellent in strength, rigidity and heat resistance as well as in percent weld strength retention, dimensional properties, external surface appearance and reworkability, wherein referring to the particulate form of said apatite present in the resin composition thus obtained, the apatite is present in a particulate form having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/D) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).

DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0011] The present inventors made extensive studies of solution to the aforementioned problems. As a result, it was found that the aforementioned problems can be solved by a resin composition comprising a resin and apatite having a specific shape and size. The present invention has thus been worked out.

[0012] In other words, the present invention provides the followings:

[0013] 1. An apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, wherein said apatite is present in said resin composition thus obtained in a particulate form having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).

[0014] 2. The apatite-reinforced resin composition according to item 1 above, wherein the resin is at least one thermoplastic resin selected from the group consisting of polyamide resin, polyphenylene ether resin, polyoxymethylene resin, aliphatic polyester resin, aromatic polyester resin, aromatic polycarbonate resin, polyphenylene sulfide resin, polyolefin resin, styrene resin, acryl resin and rubber.

[0015] 3. The apatite-reinforced resin composition according to item 1 or 2 above, wherein the molar ratio (Ca+X)/P of phosphorus (P) and calcium (Ca) plus metals (X) other than calcium, constituting said apatite present in said resin composition is from 1.20 to 1.80.

[0016] 4. The apatite-reinforced resin composition according to item 3 above, wherein the molar ratio Ca/(Ca+X) of calcium (Ca) plus metals (X) other calcium and calcium (Ca), constituting said apatite present in said resin composition is from 0.70 to 1.00 and the molar ratio (Ca+X)/F of fluorine (F) and calcium (Ca) plus metals (X) other calcium, constituting said apatite present in said resin composition is from 5.0 to 1,000.

[0017] 5. The apatite-reinforced resin composition according to item 4 above, wherein the apatite is obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal

- synthesis at 120[deg.] C. or higher under pressure.
- [0018] 6. The apatite-reinforced resin composition according to item 4 above, wherein the apatite is obtained by mixing a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis.
- [0019] 7. The apatite-reinforced resin composition according to item 3 above, wherein the molar ratio $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{X})$ of calcium (Ca) plus metals (X) other than calcium and calcium (Ca), constituting said apatite present in said resin composition is from 0.80 to 1.00.
- [0020] 8. The apatite-reinforced resin composition according to item 7 above, wherein the apatite is obtained by subjecting octacalcium phosphate to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.
- [0021] 9. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, which process comprises mixing a resin with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).
- [0022] 10. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, which process comprises mixing a resin raw material with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d), and then subjecting the mixture to polymerization.
- [0023] 11. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to item 9 or 10 above, wherein the apatite to be mixed is obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis at 120[deg.] C. or higher under pressure.
- [0024] 12. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to item 9 or 10 above, wherein the apatite to be mixed is obtained by mixing a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis.
- [0025] 13. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to item 9 or 10 above, wherein the apatite to be mixed is obtained by subjecting octacalcium phosphate to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.
- [0026] 14. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises mixing a resin with a raw material solution obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of

not greater than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then subjecting the mixture to heat treatment while the resin is in molten state.

[0027] 15. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises subjecting a resin and a raw material solution obtained by mixing (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, to heat treatment while the resin is in molten state.

[0028] 16. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises mixing a resin with octacalcium phosphate, and then subjecting the mixture to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.

[0029] 17. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises mixing a raw resin material with a raw material solution obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then effecting polymerization of the resin and hydrothermal synthesis of apatite at the same time.

[0030] 18. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises mixing a raw resin material with a raw material solution obtained by mixing (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then effecting polymerization of the resin and hydrothermal synthesis of apatite at the same time.

[0031] 19. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of item 1 above, which comprises mixing a raw resin material with octacalcium phosphate, and then effecting polymerization of the resin and synthesis of apatite at 40[deg.] C. to 400[deg.] C. at the same time.

[0032] 20. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to item 16 above, wherein the octacalcium phosphate has an average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average thickness (d).

[0033] 21. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to item 19 above, wherein the octacalcium phosphate has an average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average thickness (d).

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0034] The present invention will be further described hereinafter.

[0035] The present invention concerns a resin composition comprising a resin and apatite, wherein referring to the particulate form of said apatite present in the resin

composition thus obtained, the apatite is present in a particulate form having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/D) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).

[0036] The resin which is preferably used in the present invention is not specifically limited, but thermoplastic resins or rubbers and thermosetting resins may be exemplified as preferred resins.

[0037] Examples of the thermoplastic resins include condensed resins such as polyamide resin, polyphenylene ether resin, polyoxymethylene resin, aliphatic polyester resin, aromatic polyester resin, aromatic polycarbonate resin, polyphenylene sulfide resin, polyolefin resin, styrene resin, acryl resin, aramide resin and polyimide resin, polyether resins such as polysulfone, polyether sulfone and polyether ketone, halogen-containing vinyl compound resins such as polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride and polyvinylidene fluoride, rubbers, etc. Examples of the aliphatic polyester resins include polyacetic acids and polyglycolic acids, which are known as biodegradable polymers.

[0038] Besides these resins, thermoplastic resins such as phenol resin, urea resin, melamine resin, epoxy resin and silicone resin, etc. may be used. These resins may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0039] In the present invention, among these resins, at least one thermoplastic resin selected from polyamide resin, polyphenylene ether resin, polyoxymethylene resin, aliphatic polyester resin, aromatic polyester resin, aromatic polycarbonate resin, polyphenylene sulfide resin, polyolefin resin, styrene resin, acryl resin and rubbers is more preferably used.

[0040] Apatite is a compound composed of calcium and phosphorus which is known also as a component of human bone and is normally known to have calcium and/or phosphorus atom present therein in an amount beyond or below the stoichiometric value. Therefore, apatite may be in various forms such as sphere, hexagonal prism, needle and tablet. In the present invention, the resin composition is made of apatite having an average diameter or average thickness of not greater than 100 nm and an average aspect ratio of not smaller than 5 having a remarkable effect of reinforcing resin, i.e., acicular or tabular apatite and resin.

[0041] In the present invention, acicular apatite is not specifically limited so far as it has a form such as needle, column and hexagonal prism, an average diameter of not greater than 100 nm, preferably not greater than 75 nm, most preferably not greater than 50 nm, and an average aspect ratio of not smaller than 5, preferably not smaller than 10, more preferably not smaller than 15, most preferably not smaller than 20. Tabular apatite is not specifically limited so far as it has a form such as tablet, disc, strip and layer structure, an average thickness of not greater than 100 nm, preferably not greater than 75 nm, most preferably not greater than 50, and an average aspect ratio of not smaller than 5, preferably not smaller than 20, more preferably not smaller than 25, most preferably not smaller than 30. In the present invention, the length of the longest axis (long side) in the apatite form is defined to be "length L", and the length of the shortest axis as opposed thereto is defined to be "diameter d" in the case of acicular form or "thickness d" in the case of tabular form.

[0042] In the present invention, the average length, average diameter, average thickness and average aspect ratio are defined by the following:

[0043] Average length $L = [\sum Li] / N$

[0044] Average diameter or average thickness $d = [\sum di] / N$

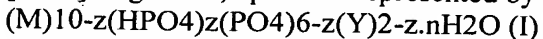
[0045] Average aspect ratio

$$L/d = ([\Sigma]Li_{<2>Ni} / [\Sigma]LiNi) / ([\Sigma]di_{<2>Ni} / [\Sigma]diNi)$$

[0046] supposing that apatite particles having a length of Li and a diameter or thickness di are present by the number of Ni per unit volume.

[0047] The acicular or tabular apatite to be used in the present invention will be further described hereinafter.

[0048] In general, apatite is represented by the following general formula (I).



[0049] wherein z represents a number of from 0 to 2; n represents a number of from 0 to 16; (M) represents a metal element; and (Y) represents an anion or anionic compound.

[0050] The aforementioned metal element (M) is preferably calcium (Ca) from the standpoint of stability of crystal but may be a mixture of calcium and metal elements (x) other than calcium such as elements of the groups I, II (except calcium), III, IV, V, VI, VII, VIII, XI, XII and XIII, tin and lead. Particularly preferred examples of the metal elements other than calcium include magnesium, strontium, barium, lead, nickel, aluminum, copper, iron or mixture of two or more thereof.

[0051] Examples of the anion or anionic compound represented by (Y) include hydroxyl ion ($OH^{<->}$), fluorine ion ($F^{<->}$), chlorine ion ($Cl^{<->}$), etc. These anionic elements or anionic compounds may be used singly or combination of two or more thereof. Further, apatite may be carbonic acid-containing apatite obtained by substituting some of hydrophosphate ions ($HPO_4^{<2->}$), phosphate ion ($PO_4^{<3->}$) or (Y) in the aforementioned general formula by carbonate ion ($CO_3^{<2->}$).

[0052] Apatite to be used in the present invention is acicular or tabular apatite having the composition represented by the aforementioned general formula and having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) but may be a metallic or phosphorus-free apatite wherein the stoichiometric ratio of metal (M) to phosphorus (P), i.e., $(Ca+X)/P$ (with the proviso that X is a metal other than calcium) deviates from 1.67. Further, in order that the apatite is a finer apatite having a high aspect ratio, $(Ca+X)/P$ is preferably from 1.20 to 1.80, more preferably from 1.25 to 1.75, most preferably from 1.30 to 1.70.

[0053] Moreover, in the case where the apatite to be used is acicular, the proportion of calcium in the metal elements (M), i.e., molar ratio $Ca/(Ca+X)$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and calcium (Ca) is preferably from 0.70 to 1.00, more preferably from 0.75 to 0.98, most preferably from 0.80 to 0.95. Further, (Y) in the aforementioned general formula preferably includes fluorine ion. In this case, the molar ratio $(Ca+X)/F$ of fluorine (F) and calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium is preferably from 5.0 to 1,000, more preferably from 5.0 to 100, most preferably from 5.0 to 50. When this molar ratio deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that a finer acicular apatite having a high aspect ratio can be hardly obtained.

[0054] Furthermore, in the case where the apatite to be used in the invention is tabular, the molar ratio $Ca/(Ca+X)$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and calcium (Ca) is preferably from 0.80 to 1.00, more preferably from 0.90 to 1.00, most preferably from 0.95 to 1.00. When this molar ratio deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that a finer tabular apatite having a high aspect ratio can be hardly obtained.

[0055] The quantitative determination of metal elements such as calcium and phosphorus in the apatite to be used in the present invention can be carried out by the

use of a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis.

[0056] In some detail, referring to calcium as a metal element, 0.5 g of the resin composition of the present invention is measured out in a platinum plate, and then carbonized in a 500[deg.] C. electric furnace. After cooling, to the material thus carbonized are then added 5 ml of hydrochloric acid and 5 ml of purified water. The mixture is then boiled over a heater to make solution. The solution is then again cooled. To the solution is then added purified water to make 500 ml. The solution is then subjected to quantitative determination by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis at a wavelength of 317.933 nm. Other metal elements can be quantitatively determined in the same manner as mentioned above by selecting their characteristic wavelengths.

[0057] For the quantitative determination of phosphorus, 0.5 g of the resin composition of the present invention is measured out. To the material is then added 20 ml of concentrated sulfuric acid. The specimen is then subjected to wet decomposition over a heater. After cooling, to the specimen is then added 5 ml of hydrogen peroxide. The specimen is then heated and concentrated over a heater until the total amount thereof reaches 2 to 3 ml. The specimen is then again cooled. To the specimen is then added purified water to make 500 ml. The specimen is then subjected to quantitative determination by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis at a wavelength of 213.618 nm. From the results of quantitative determination thus obtained can be calculated the molar ratio of metal elements such as calcium to phosphorus.

[0058] The process for the production of acicular apatite having an average diameter of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 among the apatite products to be used in the present invention is not specifically limited, but, from the standpoint of ability to obtain in a high yield, is preferably the following:

[0059] (Production process-1) A process for the production of acicularly particulate apatite which comprises mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis at 120[deg.] C. or higher under pressure; or

[0060] (Production process-2) A process for the production of acicularly particulate apatite which comprises mixing a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis.

[0061] The production processes-1, 2 will be further described hereinafter.

[0062] Production Process-1

[0063] Compound (A) described in production process-1 is not specifically limited so far as it is a calcium compound wherein the molar ratio (P/Ca) of phosphorus to calcium is not greater than 0.1 but is preferably a difficultly soluble calcium compound such as calcium carbonate, calcium hydroxide and calcium fluoride, a water-soluble calcium compound such as calcium chloride, calcium nitrate, calcium formate and

calcium acetate, a calcium complex compound such as calcium ethylenediaminetetraacetate complex, calcium cyclohexanediaminetetraacetate complex, glycol ether diamine-calcium tetraacetate complex and calcium diethylenetriaminepentaacetate, a salt of carboxylic acid such as fumaric acid, tartaric acid, malic acid and succinic acid or mixture thereof. Preferred among these calcium compounds are water-soluble calcium compounds such as calcium chloride, calcium nitrate, calcium formate and calcium acetate from the standpoint of ability to obtain finer acicular apatite having a high aspect ratio. These calcium compounds may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0064] Besides the aforementioned calcium compounds wherein the molar ratio (P/Ca) of calcium to phosphorus, metal compounds containing metal elements other than calcium may be added.

[0065] The aforementioned metal elements are not specifically limited so far as they are metal elements other than calcium. Specific examples of these metal elements include metal elements other than calcium such as elements of the groups I, II (except calcium), III, IV, V, VI, VII, VIII, XI, XII and XIII, tin and lead.

[0066] The aforementioned metal compounds containing these metals are not specifically limited so far as they are compounds of metals except calcium but are preferably inorganic metal compounds such as metal hydroxide (e.g., magnesium hydroxide, strontium hydroxide, barium hydroxide, lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, aluminum hydroxide, iron hydroxide, manganese hydroxide), metal chloride (e.g., magnesium chloride, strontium chloride, barium chloride, lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, aluminum chloride, iron chloride, manganese chloride), metal fluoride (e.g., magnesium fluoride, barium fluoride, strontium fluoride, lithium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride, aluminum fluoride), metal bromide (e.g., potassium bromide), metal iodide (e.g., potassium iodide, copper iodide), metal oxide (e.g., magnesium oxide, aluminum oxide), metal carbonate (e.g., magnesium carbonate, strontium carbonate, barium carbonate, lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, aluminum carbonate), metal sulfate (e.g., potassium sulfate), metal nitrate (e.g., potassium nitrate) and metal silicate (e.g., sodium hexafluorosilicate), compound of metal element and monocarboxylic acid (e.g., copper acetate, aluminum stearate), compound of metal element and dicarboxylic acid (e.g., potassium adipate), compound of metal element and tricarboxylic acid (e.g., potassium citrate) or mixture thereof. Preferred among these metal compounds is magnesium, strontium, barium, lead, nickel, aluminum, copper, iron or mixture of two or more thereof.

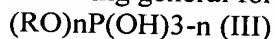
[0067] In the case where the aforementioned calcium compound is mixed with the metal compound made of a metal other than calcium, i.e., the molar ratio $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{X})$ of calcium plus metal (X) other than calcium and calcium (Ca) is preferably from 0.70 to 1.00, more preferably from 0.75 to 0.98, even more preferably from 0.80 to 0.95. When the molar ratio $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{X})$ deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that a fine acicular apatite can be hardly obtained.

[0068] The phosphoric acid or phosphorous acid ester compound (B) described in production process-1 is not specifically limited, but the phosphoric acid ester compound is preferably represented by the following general formula (II):
 $(\text{RO})_n\text{PO}(\text{OH})_{3-n}$ (II)

[0069] In the general formula (II), n represents 1, 2 or 3, and R is preferably an alkyl group, phenyl group or substituted alkyl group obtained by substituting part of these groups, for example, by a hydrocarbon group. (RO) groups in the aforementioned general formula (II) may be the same or different. Examples of R described above

include aliphatic groups such as methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, n-octyl group, 2-ethylhexyl group, decyl group, lauryl group, tridecyl group, stearyl group and oleyl group, aromatic groups such as phenyl group and biphenyl group, aromatic groups having substituents such as hydroxyl group, methyl group, ethyl group, propyl group, t-butyl group, nonyl group, methoxy group and ethoxy group, etc. [0070] Specific preferred examples of these groups include trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tripropyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate, tributoxyethyl phosphate, tris(2-ethylhexyl)phosphate, triphenyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, tricresyl phosphate, biphenyl phosphate, tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphate, tris(1,5-di-t-butylphenyl)phosphate, tris(dimethylphenyl)phosphate, tris(isopropylphenyl) phosphate, octyldiphenyl phosphate, and mixture thereof. Mostly preferred among these groups are trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tripropyl phosphate, tributyl phosphate, and mixture thereof.

[0071] Further, the phosphorous acid ester compound is preferably represented by the following general formula (III):



[0072] In the general formula (III), n and R have the same meaning as in the aforementioned general formula (II). (RO) groups in the aforementioned general formula (III) may be the same or different.

[0073] Specific preferred examples of the phosphorous acid ester compound include ethyl phosphite, diethyl phosphite, dipropyl phosphite, dibutyl phosphite, diphenyl phosphite, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tripropyl phosphite, tributyl phosphite, trioctyl phosphite, tributoxyethyl phosphite, tris(2-ethylhexyl)phosphite, triphenyl phosphite, diphenylcresyl phosphite, tricresyl phosphite, biphenyl phosphite, tris(2,4-di-butylphenyl)phosphite, tris(1,5-di-t-butylphenyl)phosphite, tris(dimethylphenyl)phosphite, tris(isopropylphenyl)phosphite, octyldiphenyl phosphite, and mixture thereof.

[0074] In the present invention, the aforementioned phosphoric acid esters or phosphorous acid esters may be used singly or in combination of two or more thereof, e.g., triethyl phosphate and triphenyl phosphite in admixture.

[0075] The mixing proportion of (A) calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) phosphoric acid or phosphorous acid ester compound in production process-1 is not specifically limited but is preferably from 1.0 to 2.0, more preferably from 1.20 to 1.90, most preferably from 1.33 to 1.70 as calculated in terms of the molar ratio (Ca/P) of calcium to phosphorus from the standpoint of ability to obtain desired apatite efficiently. When Ca/P deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that a fine acicular apatite can be hardly obtained.

[0076] As for component (C) in production process-1, which is water or a solvent selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, the hydrophilic organic solvent is not specifically limited so far as it is a solvent compatible with water, but preferably includes alcohol-based solvents such as methanol, ethanol and ethylene glycol, amide-based solvents such as N,N-dimethylformamide and acetylacetamide, acetone, ether, dimethyl sulfoxide, and mixtures thereof. Furthermore, water and the aforementioned hydrophilic organic solvents may be used in admixture. The mixing proportion of solvents, if used in admixture, is not specifically limited but is preferably such that they do not undergo phase separation. [0077] In the aforementioned production process-1, an organic compound having a

least one carboxyl group in its molecular structure may be added for the purpose of obtaining a finely divided acicular apatite having a higher aspect ratio. Examples of the organic compound include carboxylic acids, ester compounds thereof, carboxylic acids having an amino group, salts or ester compounds thereof, lactams, acid anhydrides, halogenated acyls, etc.

[0078] The aforementioned carboxylic acids are not specifically limited but may be monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, polyvalent carboxylic acids or the like. Examples of the monocarboxylic acids include aliphatic monocarboxylic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid, lactic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, capric acid, undecylic acid, lauric acid, tridecylic acid, myristic acid, pentadecylic acid, palmitic acid, heptadecylic acid, stearic acid, nonadecanoic acid, arachic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotic acid, heptacosanic acid, montanic acid, melissic acid, lacceric acid and isobutylic acid, alicyclic monocarboxylic acids such as cyclohexanecarboxylic acid, aromatic monocarboxylic acids such as benzoic acid, toluic acid, [alpha]-naphthalenecarboxylic acid, [beta]-naphthalenecarboxylic acid, methylnaphthalenecarboxylic acid and phenylacetic acid, etc.

[0079] Examples of the dicarboxylic acids include oxalic acid, malonic acid, dimethylmalonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, 2-methyladipic acid, trimethyladipic acid, pimelic acid, 2,2-dimethylglutaric acid, 3,3-diethylsuccinic acid, azelaic acid, sebacic acid, suberic acid, dodecandioic acid, eicodionic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 2-chloroterephthalic acid, 2-methylterephthalic acid, 5-methylisophthalic acid, 5-sodiumsulfoisophthalic acid, hexahydroterephthalic acid, hexahydroterephthalic acid, diglycolic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, etc.

[0080] Examples of the polyvalent carboxylic acids include ethylenediaminetetraacetic acid, cyclohexanediaminetetraacetic acid, glycoetherdiaminetetraacetic acid, diethylenetriamine pentaacetic acid, etc.

[0081] Examples of the carboxylic acid ester compounds include methyl ester, ethyl ester, etc. of the aforementioned carboxylic acids.

[0082] The carboxylic acids having an amino group are not specifically limited but may be 6-amino caproic acid, 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid or paraaminomethylbenzoic acid. Examples of the salts of carboxylic acid having amino group include hydrochloride, sulfate, phosphate, etc. of the aforementioned carboxylic acid having amino group.

[0083] Examples of the ester compounds of a carboxylic acid having an amino group include methyl ester compound, ethyl ester compound, etc. of the aforementioned carboxylic acids having amino group.

[0084] The lactams are not specifically limited but may be butyl lactam, pivalolactam, caprolactam, capryllactam, enantholactam, undecanolactam, dodecanolactam, etc.

[0085] The acid anhydrides are not specifically limited but may be acetic anhydride, benzoic anhydride, phthalic anhydride or the like.

[0086] The halogenated acyls are not specifically limited but may be acetyl chloride, propyl chloride, terephthalic acid chloride, isophthalic acid chloride or the like.

[0087] These organic compounds having at least one carboxylic acid in its molecular structure may be used singly or in combination of two or more thereof. Among these organic compounds, carboxylic acids and acid anhydrides are preferably used, most preferably monocarboxylic acids and dicarboxylic acids, for the purpose of obtaining finely divided acicular apatite having a high aspect ratio. Further, the weight ratio of the aforementioned organic compounds to (A) calcium compound is preferably from 0.01 to 20, more preferably from 0.1 to 10, most preferably from 0.3 to 5.

- [0088] The concentration of the mixed raw material in the raw material solution, i.e., ratio of the total weight of (A) and (B) to the total weight of (C) is not specifically limited, but a mixed raw material concentration that allows the raw material solution to take a uniform solution or suspension may be selected and used arbitrarily. Preferably, the total weight of (A) and (B) based on 100 parts by weight of the total weight of (C) is from 1 to 200 parts by weight, more preferably from 5 to 100 parts by weight.
- [0089] The order and method of mixing (A), (B) and (C) constituting the aforementioned raw material solution are not specifically limited. Further, these components may be mixed by stirring by an agitator, ultrasonic wave, homogenizer or the like.
- [0090] The temperature at which the aforementioned (A) and (B) are mixed with the solvent (C) is preferably lower than 100[deg.] C., more preferably lower than 70[deg.] C., even more preferably lower than 40[deg.] C. from the standpoint of handleability.
- [0091] The hydrothermal synthesis in production process-1 is effected at a temperature of not lower than 120[deg.] C. under pressure.
- [0092] The hydrothermal synthesis temperature is not lower than 120[deg.] C. but is preferably from 150[deg.] C. to 400[deg.] C., more preferably from 200[deg.] C. to 375[deg.] C. from the standpoint of ability to obtain finely divided acicular apatite efficiently.
- [0093] The hydrothermal synthesis pressure is not particularly limited so far as some pressure is applied, but is preferably 0.5 MPa or greater, more preferably 1.0 MPa or greater, still more preferably 1.5 MPa or greater, and most preferably 2.0 MPa or greater, from the standpoint of ability to obtain finely divided acicular apatite efficiently.
- [0094] Further, the hydrothermal synthesis method is not specifically limited but may be a method which comprises enclosing a raw material solution in a reaction vessel such as autoclave, replacing the air in the reaction vessel by an inert gas such as nitrogen, and then subjecting the material to hydrothermal synthesis in sealed state under the aforementioned temperature conditions at about saturated water vapor pressure, a method which comprises withdrawing water or the hydrophilic solvent from the reaction vessel during hydrothermal synthesis so that hydrothermal synthesis is effected at a pressure of lower than the saturated water vapor pressure, mixture thereof or the like.
- [0095] The apparatus for effecting hydrothermal synthesis to be used in the present invention may be a pressure-resistant reaction vessel such as autoclave and is not specifically limited. In particular, an autoclave type reaction vessel equipped with an agitator is mostly preferred from the standpoint of ability to obtain acicularly particulate apatite.
- [0096] The hydrothermal synthesis time may be arbitrarily predetermined to complete reaction but is preferably 2 hours or longer, more preferably 4 hours or longer.
- [0097] In the present invention, the acicular apatite-containing slurry obtained in the aforementioned production process-1 may be separated by centrifugal separation or filtration or may be used as it is.
- [0098] Production Process-2
- [0099] The calcium compound in component (D) described in production process-2 is not specifically limited so far as it is a calcium compound free of phosphorus or fluorine but may be a water-soluble calcium compound or difficultly-soluble calcium compound.
- [0100] Examples of the water-soluble calcium compound include calcium chloride, calcium nitrate, calcium formate, calcium acetate, calcium complex compound such as

calcium ethylenediaminetetraacetate complex, calcium cyclohexanediamine tetraacetate complex, calcium glycol ether diaminetetraacetate complex and calcium diethylenetriaminepentaacetate, organic calcium compound such as calcium fumarate, calcium tartrate, calcium malate and calcium succinate, and mixture thereof.

[0101] Examples of the difficultly soluble calcium compound include calcium carbonate, calcium hydroxide, and mixture thereof.

[0102] Preferred among these difficultly soluble calcium compounds are calcium carbonate, calcium hydroxide, calcium chloride and calcium nitrate from the standpoint of cost. More desirable among these difficultly soluble calcium compounds are calcium carbonate and calcium hydroxide from the standpoint of ability to obtain finer acicular apatite. These difficultly soluble calcium compounds may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0103] The phosphorus compound in component (D) described in production process-2 is a phosphorus compound excluding the calcium phosphate compound as defined below and compounds of phosphoric acid with a metal other than calcium, and is not specifically limited. For examples, the phosphorus compound may be phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorus acid, salt thereof with ammonium or the phosphoric acid ester compound or hypophosphorous acid ester compound described in the aforementioned production process-1.

[0104] Preferred among these phosphorus compounds are phosphoric acid, salts thereof with ammonium, and phosphoric acid esters from the standpoint of cost. More desirable among these phosphorus compounds are phosphoric acid, triethyl phosphate, and trimethyl phosphate, most preferably phosphoric acid from the standpoint of ability to obtain finer acicular apatite. These phosphorus compounds may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0105] Examples of the calcium phosphate compound in component (D) described in production process-2 include calcium monohydrogenphosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in which $0 \leq m \leq 2$), calcium dihydrogendiphosphate ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), calcium dihydrogenphosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcium diphosphate ([α]- and [β]- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), tricalcium phosphate ([α]- and [β]- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), tetracalcium phosphate ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$), octacalcium phosphate pentahydrate ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), calcium phosphite monohydrate ($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcium hypophosphite ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$), mixture thereof, etc.

[0106] Preferred among these calcium phosphate compounds are calcium monohydrogenphosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in which $0 \leq m \leq 2$), tricalcium phosphate ([α]- and [β]- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), and octacalcium phosphate pentahydrate ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), most preferably calcium monohydrogenphosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in which $0 \leq m \leq 2$) and octacalcium phosphate pentahydrate ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), from the standpoint of ability to obtain finely divided acicular apatite. These calcium phosphate compounds may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0107] In production process-2, as the raw material (D) there may be arbitrarily and selectively used a combination of the aforementioned calcium compound and phosphorus compound, a combination of the aforementioned calcium compound and calcium phosphate compound, a combination of the aforementioned phosphorus compound and calcium phosphate compound, a combination of the aforementioned calcium compound, phosphorus compound and calcium phosphate compound, calcium phosphate alone or the like. Preferred among these materials is a combination of at least one selected from the group consisting of calcium carbonate and calcium hydroxide and at least one selected from the group consisting of phosphoric acid,

phosphoric acid esters, calcium monohydrogenphosphate, tricalcium phosphate and octacalcium phosphate pentahydrate, more preferably a combination of calcium carbonate and at least one selected from the group consisting of calcium monohydrogenphosphate, tricalcium phosphate and octacalcium phosphate pentahydrate, from the standpoint of ability to obtain a large amount of acicular apatite at a low cost.

[0108] The metal compound of a metal other than calcium (E) described in production process-2 is not specifically limited except fluorine compound but is preferably a compound containing elements such as Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Al, Y, Ce, Nd, La, Dy and Eu.

[0109] Examples of the metal compound include metal hydroxides (e.g., magnesium hydroxide, strontium hydroxide, barium hydroxide, aluminum hydroxide), metal chlorides (e.g., magnesium chloride, strontium chloride, barium chloride, aluminum chloride), metal bromides (e.g., aluminum bromide, cobalt bromide, strontium bromide), metal iodides (e.g., lead iodide, barium iodide), metal oxides (e.g., magnesium oxide (light and heavy), aluminum oxide, cadmium oxide, thallium oxide), metal alkoxides (e.g., aluminum ethoxide, aluminum isopropoxide, magnesium ethoxide), metal carbonates (e.g., magnesium carbonate, strontium carbonate, barium carbonate, aluminum carbonate), metal sulfates (e.g., nickel sulfate, magnesium sulfate, manganese sulfate), metal perchlorates (e.g., magnesium perchlorate, barium perchlorate) and metal silicates (e.g., aluminum silicate, magnesium silicate), compounds of metal element with monocarboxylic acid (e.g., copper acetate, lead acetate, manganese benzoate, aluminum stearate, magnesium stearate, barium stearate), compounds of metal element with dicarboxylic acid (e.g., barium oxalate, magnesium oxalate, europium oxalate, lanthanum oxalate), compounds of metal element with tricarboxylic acid (e.g., magnesium citrate, copper citrate 2.5 hydrate), compounds of metal element with phosphoric acid (barium secondary hydrogenphosphate, copper phosphate, iron phosphate, manganese phosphate, magnesium secondary phosphate, magnesium tertiary phosphate, aluminum orthophosphate, copper diphosphate tetrahydrate), etc.

[0110] These raw materials may be used singly or in combination of two or more thereof. In the case where two or more of these raw materials are used in combination, compounds containing the same kind of metal element may be used in combination as in mixture of magnesium hydroxide and magnesium carbonate or compounds containing different kinds of metals may be used in combination as in mixture of magnesium carbonate and aluminum hydroxide.

[0111] In the present invention, among these compounds, metal hydroxides, metal chlorides, metal carbonates, compounds of metal with phosphoric acid or mixtures thereof are preferably used judging from cost or crystal form. More desirable among these compounds are hydroxide, chloride and carbonate of zinc, magnesium, iron, nickel, copper, aluminum and iron, compounds of these metals with phosphoric acid and mixtures thereof, even more preferably hydroxide, chloride and carbonate of magnesium, iron and copper, compounds of these metals with phosphoric acid and mixtures thereof, most preferably compounds of magnesium, iron and copper with phosphoric acid.

[0112] The fluorine compound (F) described in production process-2 is not specifically limited so far as it is a compound containing fluorine but is preferably a metal fluoride such as hydrogen fluoride, calcium fluoride, aluminum fluoride, magnesium fluoride, ammonium fluoride and barium fluoride, fluorosilicate such as hexafluorosilicate, sodium hexafluorosilicate and magnesium hexafluorosilicate hexahydrate or mixture

thereof. Preferred among these fluorine compounds are metal fluorides such as calcium fluoride and magnesium fluoride from the standpoint of ability to obtain acicular particles. These fluorine compounds may be used singly or in combination of two or more thereof.

[0113] In the aforementioned raw materials, i.e., (D) calcium compound, phosphorus compound, and/or calcium phosphate compound, (E) compound of metal other than calcium, and (F) fluorine compound, the molar ratio of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium to phosphorus, i.e., $(Ca+X)/P$ is not specifically limited but is preferably from 1.00 to 2.00, more preferably from 1.10 to 1.8, most preferably from 1.20 to 1.67 from the standpoint of ability to obtain acicular apatite efficiently. When $(Ca+X)/P$ deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that the yield of finely divided acicular apatite is lowered.

[0114] In the aforementioned raw materials, i.e., (D) calcium compound, phosphorus compound, and/or calcium phosphate compound, (E) compound of metal other than calcium, and (F) fluorine compound, the molar ratio $Ca/(Ca+X)$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and calcium (Ca) is not specifically limited but is preferably from 0.70 to 1.00, more preferably from 0.75 to 0.98, most preferably from 0.80 to 0.95 from the standpoint of ability to obtain acicular apatite efficiently.

[0115] In the aforementioned raw materials, i.e., (D) calcium compound, phosphorus compound, and/or calcium phosphate compound, (E) compound of metal other than calcium, and (F) fluorine compound, the molar ratio $(Ca+X)/F$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and fluorine is not specifically limited but is preferably from 5.0 to 1,000, more preferably from 5.0 to 100, most preferably from 5.0 to 100 from the standpoint of ability to obtain acicular apatite efficiently.

[0116] As the water or hydrophilic solvent described in production process-2 there may be used water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic/organic solvents as in (C) described in production process-1.

[0117] As the hydrothermal synthesis process in production process-2 there may be used the hydrothermal synthesis process described in Process process-1.

[0118] The concentration of the mixed raw material in the raw material solution, i.e., ratio of the total weight of (D), (E) and (F) to the weight of (C) is not specifically limited but may be predetermined arbitrary such that the raw material solution is a uniform solution or suspension. Preferably, the total weight of (D), (E) and (F) based on 100 parts by weight of the weight of (C) is from 0.01 to 200 parts by weight, more preferably from 0.5 to 100 parts by weight, even more preferably from 1 to 50 parts by weight. When the concentration of the raw material in the raw material solution deviates from the above-mentioned range, a tendency is given that acicular apatite can be hardly obtained.

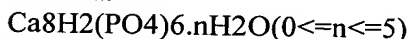
[0119] The hydrothermal synthesis temperature in this case is not specifically limited but is preferably from 150[deg.] C. to 400[deg.] C., more preferably from 200[deg.] C. to 375[deg.] C. from the standpoint of ability to obtain finely divided acicular apatite efficiently.

[0120] The hydrothermal synthesis pressure during this procedure is not specifically limited so far as the hydrothermal synthesis is effected under pressure but is preferably not lower than 0.5 MPa, more preferably not lower than 1.0 MPa, even more preferably not lower than 1.5 MPa, most preferably not lower than 2.0 MPa from the standpoint of ability to obtain finely divided acicular apatite efficiently.

[0121] In the present invention, the acicular apatite-containing slurry synthesized in the aforementioned production process-2 may be separated by centrifugal separation or filtration or may be used as it is.

[0122] The process for the production of tabular apatite having an average thickness of not greater than 100 nm and an average aspect ratio of not smaller than 5 among the apatites to be used in the present invention is not specifically limited but is preferably a process which comprises subjecting an octacalcium phosphate compound, preferably an octacalcium phosphate compound having an average thickness of not greater than 100 nm and an average aspect ratio of not smaller than 5 to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C. for the purpose of obtaining finely divided acicular apatite having a high aspect ratio in a high yield.

[0123] The octacalcium phosphate compound is represented by the following general formula:



[0124] The aforementioned calcium phosphate is known to normally have a layer form and a thickness of not greater than 100 nm.

[0125] The octacalcium phosphate to be used in the production of tabular apatite in the present invention is not specifically limited so far as it is represented by the aforementioned general formula but preferably has an average thickness of not greater than 100 nm and an average aspect ratio of not smaller than 5. Further, calcium or hydrogen may be replaced by metal elements other than calcium such as elements of the groups I, II (except calcium), III, IV, V, VI, VII, VIII, XI, XII and XIII, tin and lead. Preferred among these metal elements other than calcium are magnesium, strontium and barium, which are elements of the group II, particularly copper, iron and mixture of two or more thereof. The molar ratio $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{X})$ of calcium (Ca) and calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium is preferably from 0.70 to 1.00, more preferably from 0.80 to 1.00, still more preferably from 0.95 to 1.00 from the standpoint of crystallinity.

[0126] The quantitative determination of metal elements such as calcium and phosphorus in the octacalcium phosphate to be used in the production of tabular apatite in the present invention can be carried out the use of a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis. In some detail, 0.5 g of the particulate octacalcium phosphate compound is measured out in a platinum plate, and then carbonized in a 500[deg.] C. electric furnace. After cooling, to the material thus carbonized are then added 5 ml of hydrochloric acid and 5 ml of purified water. The mixture is then boiled over a heater to make solution. The solution is then again cooled. To the solution is then added purified water to make 500 ml. The solution is then subjected to quantitative determination by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis at a wavelength of 317.933 nm. Metals other than calcium can be quantitatively determined in the same manner as mentioned above using wavelength characteristic to the target metals.

[0127] On the other hand, 0.5 g of the particulate octacalcium phosphate compound was measured out. To the material was then added 20 ml of concentrated sulfuric acid. The specimen was then subjected to wet decomposition over a heater. After cooling, to the specimen was then added 5 ml of hydrogen peroxide. The specimen was then heated and concentrated over a heater until the total amount thereof reached 2 to 3 ml. The specimen was then again cooled. To the specimen was then added purified water to make 500 ml. The specimen was then subjected to quantitative determination by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis at a wavelength of 213.618 (nm) to determine phosphorus concentration.

[0128] The qualitative identification of the octacalcium phosphate compound to be used in the production of tabular apatite in the present invention can be carried out by wide-angle X-ray diffractometry, infrared absorption spectrum or the like. Referring

further to identification method by wide-angle X-ray diffractometry, wide-angle X-ray diffraction is measured using copper K[alpha] (wavelength [lambda]=0.1542 nm) as a X-ray source. (010) plane peak is present in the vicinity of diffraction angle of 4.7 degrees. (020) plane is present in the vicinity of diffraction angle of 9.4 degrees. (110) plane is present in the vicinity of diffraction angle of 9.8 degrees. Further, (002) plane is present in the vicinity of diffraction angle of 26 degrees, and (260) plane is present in the vicinity of diffraction angle of 32 degrees. For the details of these diffraction lines, reference can be made to JCPDS card No. 26-1056 of LCPDS-International Centre for Diffraction Data.

[0129] The method for synthesis of the octacalcium phosphate compound to be used in the production of tabular apatite in the present invention is not specifically limited but may be a known synthesis method such as precipitation method involving the mixture of calcium solution and phosphoric acid solution, method involving the hydrolysis of calcium hydrogenphosphate and method involving the hydrolysis of tricalcium phosphate as described in Kadoma, "Review of Octacalcium Phosphate Compounds" (Gypsum and Lime No. 166, 113 (1980). In particular, as a method for obtaining an octacalcium phosphate compound in a large amount and a high yield there may be used a synthesis method disclosed in JP-A-6-122510 which comprises reacting calcium hydrogenphosphate and calcium carbonate in an aqueous suspension at 35[deg.] C. to 68[deg.] C. with the molar ratio (Ca/P) of calcium to phosphorus being adjusted to a range of from 1.30 to 1.60.

[0130] The method for heat treatment of the octacalcium phosphate compound to be used in the production of tabular apatite in the present invention is not specifically limited and can be roughly classified as:

[0131] (Production process-3) A process which comprises subjecting an octacalcium phosphate compound to heat treatment in a slurry form; and

[0132] (Production process-4) A process which comprises subjecting an octacalcium phosphate compound to heat treatment in a powdery form.

[0133] Production processes-3, 4 will be described hereinafter.

[0134] Production process-3

[0135] The concentration of the octacalcium phosphate compound slurry in the solvent during heat treatment is not specifically limited, but the amount of the octacalcium phosphate compound based on 100 parts by weight of the solvent is preferably from 0.01 to 300 parts by weight, more preferably from 0.1 to 100 parts by weight, even more preferably from 1 to 50 parts by weight from the standpoint of ability to obtain tabular apatite in a high yield.

[0136] As the aforementioned solvent there is preferably used water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents judging from the form of tabular apatite thus produced. As the hydrophilic organic solvents there may be used the same hydrophilic organic solvents as (C) described in the aforementioned production process-1. Further, water and the aforementioned hydrophilic organic solvents may be used in admixture. The mixing proportion of the two solvents, if used in admixture, is not specifically limited but is preferably such that the two solvents undergo no phase separation.

[0137] The temperature to be used in production process-3 at which the slurry suspension of octacalcium phosphate compound is subjected to heat treatment is preferably from 40[deg.] C. to 600[deg.] C., more preferably from 50[deg.] C. to 400[deg.] C., most preferably from 60[deg.] C. to 350[deg.] C. When this temperature falls within the above-defined range, it does not take much time to produce tabular apatite because the temperature is not too low. Further, the resulting tabular apatite

undergoes no decomposition because the temperature is not too high, giving no apprehension that the yield is lowered.

[0138] During this procedure, heating may be carried out by the use of hydrothermal synthesis. The pressure at which the synthesis is conducted is not specifically limited so far as the synthesis is effected under pressure but is preferably not lower than 0.5 MPa, more preferably not lower than 1.0 MPa, even more preferably not lower than 1.5 MPa, most preferably not lower than 2.0 MPa from the standpoint of ability to obtain finely divided tabular apatite efficiently.

[0139] The hydrothermal synthesis method is not specifically limited and may be a method described in production process-1.

[0140] Further, in production process-3, heat treatment may be effected in a solution having a thermoplastic resin raw material component such as polyamide, vinyl chloride polymer, polyvinyl polymer and polymethyl methacrylate polymer incorporated therein. In this case, tabular apatite is fairly dispersed in the aforementioned resin raw material component, and the various raw material components are adsorbed to the interface. Therefore, when used as a filler for resin, tabular apatite thus obtained shows a good affinity for the resin, exerting a high reinforcing effect. In particular, the polyamide raw material component can be adsorbed to the interface of tabular apatite. When kneaded with a resin, the filler exhibits a good wettability by the resin, exerting a particularly high reinforcing effect.

[0141] The weight ratio of the octacalcium phosphate to the aforementioned thermoplastic resin raw material component is not specifically limited, but the amount of the raw material monomer component based on 100 parts by weight of the octacalcium phosphate is preferably from 0.01 to 1,000 parts by weight, more preferably from 0.1 to 100 parts by weight, most preferably from 1 to 10 parts by weight. When the weight ratio falls within the above defined range, a stable suspension slurry of octacalcium phosphate can be obtained, giving no apprehension that the yield of tabular apatite is lowered.

[0142] In the present invention, the tabular apatite-containing slurry obtained in the aforementioned production process-3 may be separated by centrifugal separation or filtration or may be used as it is.

[0143] Production Process-4

[0144] The heating temperature at which the octacalcium phosphate compound is subjected to heat treatment in an atmosphere of incombustible gas such as air and nitrogen is preferably from 40[deg.] C. to 600[deg.] C., more preferably from 50[deg.] C. to 400[deg.] C., most preferably from 60[deg.] C. to 350[deg.] C. from the standpoint of time required to produce tabular apatite, yield, etc.

[0145] The heat treatment time is not specifically limited but is preferably from 30 seconds to 4 hours, more preferably from 1 minute to 1 hour to obtain tabular apatite efficiently in a high yield.

[0146] The apparatus for heat treatment is not specifically limited and may be a crucible, autoclave vessel or the like.

[0147] In the present invention, the tabular apatite powder synthesized in the aforementioned production process-4 may be used as it is in the form of powder or may be added to a solvent or the like so that it is used in the form of slurry.

[0148] In the present invention, the apatite slurry having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) produced by the aforementioned production processes-1 to 4 may have a dispersant or coupling agent incorporated therein before

use for the purpose of stabilizing itself over an extended period of time and enhancing the dispersibility thereof.

[0149] The aforementioned dispersant is not specifically limited and may be a known dispersant. For example, anionic surface active agents, cationic surface active agents, amphoteric surface active agents, nonionic surface active agents, etc. as described in Fumio Kitahara, "Solution and Applied Technique of Dispersion and Agglomeration, 1992", Technosystem, pp. 232-237 may be used.

[0150] Among these dispersants, anionic surface active agents and nonionic surface active agents are preferably used. In particular, from the standpoint of price and physical properties, sucrose esters such as sodium citrate, sodium polyacrylate, ammonium polyacrylate and sucrose stearate ester are more desirable.

[0151] The aforementioned coupling agent is not specifically limited and may be a known coupling agent. Preferred examples of such a coupling agent include silane-based coupling agent, and titanium-based coupling agent.

[0152] Examples of the silane-based coupling agent include triethoxysilane, vinyltris([beta]-methoxyethoxy)silane, [gamma]-methacryloxy propyltrimethoxysilane, [gamma]-glycidoxypentyltrimethoxysilane, [beta]-(1,1-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, N-[beta]-(aminoethyl)-[gamma]-aminopropylmethyldimethoxysilane, [gamma]-aminopropyltriethoxysilane, N-phenyl-[gamma]-aminopropyltrimethoxysilane, [gamma]-mercaptopropyl trimethoxysilane, [gamma]-chloropropyltrimethoxysilane, [gamma]-aminopropyl trimethoxysilane, [gamma]-aminopropyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silane, N-methyl-[gamma]-aminopropyltrimethoxysilane, N-vinylbenzyl-[gamma]-aminopropyl triethoxysilane, triaminopropyltrimethoxysilane, 3-ureidopropyl trimethoxysilane, 3-4,5-dihydroimidazolepropyltriethoxysilane, hexamethyldisiloxane, N,O-(bistrimethylsilyl)amide, N,N-bis(trimethylsilyl)urea, and mixture thereof.

[0153] Among these silane-based coupling agents, aminosilanes and epoxysilanes such as [gamma]-aminopropyl trimethoxysilane, N-[beta]-(aminoethyl)-[gamma]-aminopropyl trimethoxysilane, [gamma]-glycidoxypentyltrimethoxysilane and [beta]-(1,1-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane are preferably used because they are economically advantageous and can be easily handled.

[0154] Examples of the titanium-based coupling agent include isopropyltriisostearoyl titanate, isopropyltridecylbenzene sulfonyl titanate, isopropyltris(dioctylpyrophosphate)titanate, tetraisopropylbis(dioctyl phosphite)titanate, tetraoctylbis(ditridecyl phosphite)titanate, tetra(1,1-diallyloxymethyl-1-butyl)bis(ditridecyl)phosphite titanate, bis(dioctyl pyrophosphate)oxyacetate titanate, bis(dioctyl pyrophosphate)ethylene titanate, isopropyl trioctanoyl titanate, isopropyl dimethacrylyl isostearoyl titanate, isopropyl isostearoyl diacryl titanate, isopropyltri(dioctyl phosphate)titanate, isopropyltricumylphenyl titanate, isopropyltri(N-amideethyl, aminoethyl)titanate, dicumylphenyloxy acetate titanate, diisostearoyl ethylene titanate, and mixture thereof.

[0155] These dispersants are preferably added in an amount of from 0.001 to 100 parts by weight, more preferably from 0.01 to 20 parts by weight, most preferably from 0.05 to 10 parts by weight based on 100 parts by weight of the apatite.

[0156] In the present invention, in the case where the apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) produced by the aforementioned production processes-1 to 4 is used in the form of powder, the powdery tabular apatite obtained by the aforementioned processes may be subjected to surface treatment with a surface

treatment agent for the purpose of improving the dispersibility in the resin and the adhesion to the interface with the resin.

[0157] The surface treatment may be carried out by the use of a surface treatment agent such as silane-based coupling agent, titanium-based coupling agent and film-forming agent.

[0158] Examples of the film-forming agent include polymers such as urethane-based polymer, acrylic acid-based polymer, copolymer of maleic anhydride with an unsaturated monomer such as ethylene, styrene, [alpha]-methylstyrene, butadiene, isoprene, chloroprene, 2,3-dichlorobutadiene, 1,3-pentadiene and cyclooctadiene, epoxy-based polymer, polyester-based polymer, vinyl acetate-based polymer and polyether-based polymer. Among these film-forming agents, urethane-based polymer, acrylic acid-based polymer, butadiene-maleic anhydride copolymer, ethylene-maleic anhydride copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, and mixture thereof are particularly preferably used.

[0159] The surface treatment of apatite with such a coupling agent and film-forming agent can be carried out by a known method. In some detail, a sizing method involving the application of an organic solvent solution or suspension of the aforementioned coupling agent and film-forming agent to the surface of apatite as a so-called sizing agent, a dry mixing method involving the application of the organic solvent solution or suspension to the surface of apatite using a Henschel mixer, super mixer, ready-mixer, V-blender or the like, a spray method involving the spraying of the organic solvent solution or suspension onto the surface of apatite, an integral blending method, and a dry concentration method may be employed. Alternatively, a method involving these methods in combination, e.g., method which comprises applying a part of the coupling agent and film-forming agent to the surface of apatite by a sizing treatment, and then spraying the rest of the film-forming agent onto the surface of apatite may be employed. Among these methods, sizing treatment, dry mixing method, spraying method and combination thereof are preferably employed from the standpoint of economy.

[0160] The process for the production of the resin composition of the present invention is not specifically limited, but examples of the production process include the following:

[0161] (Production process-a) Process which comprises mixing a resin with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) which has been previously produced to obtain the resin composition;

[0162] (Production process-b) Process which comprises mixing a resin with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) which has been previously produced, and then subjecting the mixture to polymerization to obtain the resin composition;

[0163] (Production process-c) Process which comprises mixing a resin or raw resin material with octacalcium phosphate, and then subjecting the mixture to heat treatment or polymerization at 40C to 400[deg.] C. to effect the production of tabular apatite as defined in the present invention and the production of the resin composition at the same time; and

[0164] (Production process-d) Process which comprises mixing a raw resin material with (D) a calcium compound, a phosphorus compound and/or a calcium phosphate

compound, (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, and then subjecting the mixture to polymerization to effect the production of acicular apatite as defined in the present invention and the production of the resin composition at the same time.

[0165] Production processes-a to d will be described hereinafter.

[0166] Production Process-a

[0167] In production process-a, a resin is mixed with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) which has been previously produced to obtain the desired resin composition. As the apatite there may be used a slurried or powdery apatite produced by the aforementioned production processes-1 to 4.

[0168] Examples of the mixing method include a method which comprises melt-kneading the resin with apatite to produce the resin composition, a method which comprises mixing the resin with apatite in a solution, etc. Alternatively, a method may be employed which comprises preparing a master batch comprising the apatite incorporated in the resin in a high concentration using the aforementioned method, and then mixing the master batch with the resin. Further, these methods may be employed in combination as necessary.

[0169] The mixing proportion of the resin and the apatite during this procedure is not specifically limited, but the proportion of the apatite based on 100 parts by weight of the resin is preferably from 0.01 to 1,000 parts by weight, more preferably from 0.05 to 500 parts by weight, even more preferably from 0.1 to 300 parts by weight.

[0170] Among the aforementioned production processes, the production process involving melt kneading may employ a commonly practiced kneading machine as a device for melt kneading. For example, a monoaxial or multi-screw extruder, roll, Banbury mixer or the like may be employed. Mostly preferred among these kneading machines is twin-screw extruder equipped with a pressure reducing device and a side feeder. The melt kneading may be carried out by kneading all the components at the same time. A method which comprises kneading a blend obtained by previously kneading the materials may be employed. Further, the various components may be fed successively in the middle portion of the extruder during kneading. When the apatite is added in the form of slurry, it is preferably fed in the middle portion of the extruder using a liquid supplying pump.

[0171] The melt kneading conditions are not specifically limited, but the pressure is preferably from 0 to 0.07 MPa. The kneading temperature is preferably from 1 to 100[deg.] C. higher than the melting point or softening point determined by differential scanning calorimetry (DSC) according to JISK7121. The shearing rate in the kneading machine is preferably not lower than 100 (SEC<-1>), and the average residence time during kneading is preferably from 1 to 15 minutes. The amount of the solvent in the resin composition is preferably not greater than 1% by weight. When the melt kneading conditions fall within the above defined ranges, phenomena such as reduction of productivity and moldability and insufficiency of external appearance of the resulting molded product and improvement of physical properties can seldom occur.

[0172] Production Process-b

[0173] In production process-a, a raw resin material is mixed with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d) which has been previously produced.

The mixture is then subjected to polymerization to obtain the desired resin composition. As the apatite there may be used a slurried or powdery apatite produced by the aforementioned production processes-1 to 4.

[0174] Examples of the method for mixing the raw resin material with apatite include a method which comprises adding the apatite directly to the raw resin material powder or solution thereof, and a method which comprises dispersing the apatite in a solvent to make a slurry, and then adding the slurry to the raw resin material. Alternatively, the apatite powder or slurry may be added in the course of polymerization of the raw resin material before continuance of polymerization. The mixing proportion of the raw resin material and the apatite during this procedure are not specifically limited, but the proportion of the apatite based on 100 parts by weight of the resin is preferably from 0.01 to 1,000 parts by weight, more preferably from 0.05 to 500 parts by weight, even more preferably from 0.1 to 300 parts by weight.

[0175] The method for polymerization of resin is not specifically limited and may be a known method. For example, in the case where a polyamide is used as a resin, a preferred method comprises mixing the raw polyamide material and the apatite, and then subjecting the polyamide to polymerization.

[0176] The mixing of the raw polyamide material with the apatite may be carried out by any of a method involving direct mixing of a solid raw polyamide material with the apatite, a method involving mixing of an aqueous solution of raw polyamide material with the apatite slurry, etc.

[0177] In the present invention, the method for polymerization of polyamide is not specifically limited and may be a known method. For example, a method which comprises heating a difficultly water-soluble component such as 11-aminoundecanic acid as a raw material to a temperature of from 200[deg.] C. to 290[deg.] C. to effect polycondensation, a lactam ring-opening polycondensation method which comprises heating an aqueous solution of [epsilon]-caprolactam as a raw material to a temperature of from 200[deg.] C. to 290[deg.] C. in a flow of inert gas optionally with an end blocking agent such as monocarboxylic acid or a reaction accelerator such as [epsilon]-aminocaproic acid added thereto to effect polycondensation, a heat fusion polycondensation method which comprises subjecting an aqueous solution of salt of diamine component with dicarboxylic acid component such as aqueous solution of hexamethylene adipamide to heat concentration at a temperature of from 200[deg.] C. to 290[deg.] C., and then subjecting the material to polycondensation while the resulting water vapor pressure being kept at a proper value between 10 and 20 atm, eventually reduced to normal pressure or reduced pressure, may be employed.

[0178] Further, a solid phase polymerization method which is effected at a temperature of not higher than the melting point of solid salt or polycondensate of diamine component and dicarboxylic acid component, a solution method which comprises subjecting a dicarboxylic acid halide and a diamine component to polycondensation in a solution, etc. may be employed. These methods may be employed in combination as necessary. The polymerization may be effected batchwise or continuously. The polymerization apparatus is not specifically limited and may be a known apparatus such as autoclave reactor, tumbler type reactor and extruder type reactor (e.g., kneader).

[0179] Production Process-c

[0180] In production process-c, a resin or raw resin material is mixed with octacalcium phosphate, and the mixture is then subjected to heat treatment or polymerization at 40[deg.] C. to 400[deg.] C. to effect the production of tabular apatite as defined in the present invention and the production of the resin composition at the same time. Thus,

the interface of tabular apatite exhibits a good wettability by the resin, exerting a high effect of reinforcing the resin composition. The octacalcium phosphate corresponds to the general formula of octacalcium phosphate described in the present specification and is not specifically limited and may be a known octacalcium phosphate.

[0181] The octacalcium phosphate to be used herein may be used in the form of slurry or powder and a known dispersant and surface treatment agent may be used for the purpose of improving the affinity thereof for the resin or raw resin material.

[0182] In practice, a method which comprises melt-kneading slurried or powdery octacalcium phosphate with a resin to produce the resin composition, a method which comprises mixing slurried or powdery octacalcium phosphate with the resin in a solution or a method which comprises adding slurried or powdery octacalcium phosphate to the raw resin material, and then subjecting the mixture to polymerization may be employed. The kneading or polymerization temperature during this procedure is not specifically limited so far as it falls within the range of from 40[deg.] C. to 400[deg.] C.

[0183] Production Process-d

[0184] In production process-d, a resin or raw resin material is mixed with a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, and the mixture is then subjected to heating or polymerization to effect the production (synthesis) of acicular apatite as defined in the present invention and the production of the resin composition at the same time. Thus, the interface of the acicular apatite exhibits a good wettability by the resin, exerting a particularly high effect of reinforcing the resin composition.

[0185] As the aforementioned (D) calcium compound, phosphorus compound and/or calcium phosphate compound, (E) metal compound other than calcium and (F) fluorine compound there are preferably used compound groups described in the aforementioned production process-2 of apatite. In production process-d, from the standpoint of ability to obtain a resin composition having a higher strength and higher rigidity, the molar ratio $(Ca+X)/P$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and phosphorus in the aforementioned raw material, i.e., (D) calcium compound, phosphorus compound, and/or calcium phosphate compound, (E) metal compound other than calcium, and (F) fluorine compound is preferably from 1.00 to 2.00, more preferably from 1.10 to 1.8, most preferably from 1.20 to 1.67. Similarly, the molar ratio $Ca/(Ca+X)$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and calcium (Ca) is preferably from 0.70 to 1.00, more preferably from 0.75 to 0.98, most preferably from 0.80 to 0.95. Similarly, the molar ratio $(Ca+X)/F$ of calcium (Ca) plus metal (X) other than calcium and fluorine is preferably from 5.0 to 1,000, more preferably from 5.0 to 100, most preferably from 5.0 to 50.

[0186] Examples of the method for mixing the raw resin material with the aforementioned components (D), (E) and (F) include a method which comprises adding components (D), (E) and (F) directly to the raw resin material powder or solution thereof, and a method which comprises dispersing the aforementioned components (D), (E) and (F) in a solvent, and then adding the dispersion to the raw resin material in the form of slurry. Further, the apatite powder or slurry may be added in the course of polymerization of raw resin material, and the polymerization may be continued after the addition.

[0187] The method for polymerization of resin is not specifically limited and may be a known method.

[0188] The identification of apatite in the resin composition of the present invention can be carried out, e.g., by a method involving direct identification on pelletized or molded resin composition using a wide-angle X-ray diffractometry, a method which comprises dipping a pelletized or molded resin composition in a solvent capable of dissolving a resin therein, and then subjecting the residual component to identification by wide-angle X-ray diffractometry, infrared absorption spectrum or the like. In the case of wide-angle X-ray diffractometry, the presence of apatite, if it contains calcium as a metal element, can be confirmed by the presence of peaks attributed to (002), (211) and (300) planes observed at $2[\theta]$ of about 25.9, 31.7 and 32.6 degrees.

[0189] The resin composition of the present invention may have apatite dispersed in the resin on micrometer size level but preferably has apatite uniformly dispersed in the resin on nanometer size level.

[0190] In the resin composition of the present invention, apatite is present in the resin in the form of particle having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).

[0191] The confirmation of dispersion of the apatite in the resin and the measurement of the aforementioned average diameter or average thickness (d) and the average length (L) can be carried out by a method which comprises observing a pelletized or molded resin composition under a transmission type electron microscope (TEM).

[0192] Explaining in detail, an ultrathin specimen having a thickness of from 20 to 80 nm prepared from a pelletized or molded resin composition is photographed at a magnification power of from 10,000 to 100,000 under a transmission type electron microscope (TEM) to take a light field image on which at least 100 apatite particles are then observed for dispersion to effect determination.

[0193] From the light field image thus obtained can be determined the average diameter or average thickness and the average aspect ratio, if apatite particles having a length of L_i and a diameter or thickness of d_i are present in a unit volume by a number of N_i , by the following equations:

[0194] Average length $L = [\Sigma] L_i^2 N_i / \Sigma N_i$

[0195] Average diameter or average thickness $d = [\Sigma] d_i^2 N_i / \Sigma N_i$

[0196] Average aspect ratio

$L/d = ([\Sigma] L_i^2 N_i / \Sigma N_i) / ([\Sigma] d_i^2 N_i / \Sigma N_i)$

[0197] The content of apatite in the resin composition of the present invention is preferably from 0.01 to 1,000 parts by weight, more preferably from 0.05 to 500 parts by weight, even more preferably from 0.1 to 300 parts by weight based on 100 parts by weight of the resin. The content of apatite can be determined by measuring a pelletized or molded resin composition for ignition loss (Ig. loss) according to JISR3420 to determine its weight loss. In some detail, the resin composition is thoroughly dried, measured out in an amount of about 1 g on a platinum plate, ashed in an electric furnace at 650 ± 20 [deg.] C., cooled, and then measured for weight to determine the content of apatite. In order to exert the effect of improving the characteristics of the resin, it is preferred that apatite be incorporated in an amount of at least not smaller than 0.01 parts by weight, more preferably not greater than 1,000 parts by weight. Taking into account the moldability, based on 100 parts by weight of the resin.

[0198] The resin composition according to the present invention may comprise a moldability improver incorporated therein as necessary so far as the object of the present invention is not impaired. The aforementioned moldability improver is at least one compound selected from the group of compounds consisting of higher aliphatic acid, higher aliphatic ester, higher aliphatic amide compound, polyalkylene glycol,

terminal modification product thereof, low molecular polyethylene, oxidized low molecular polyethylene, substituted benzylidene sorbitol, polysiloxane, caprolactone and inorganic crystalline nucleating agent.

[0199] The resin composition of the present invention may comprise a deterioration inhibitor incorporated therein for the purpose of inhibiting further heat deterioration and discoloration during heating and improving heat aging resistance and weathering resistance. The aforementioned deterioration inhibitor is at least one compound selected from the group consisting of phenol-based stabilizer such as hindered phenol compound, phosphite-based stabilizer, hindered amine-based stabilizer, triazine-based stabilizer and sulfur-based stabilizer.

[0200] The resin composition of the present invention may comprise a coloring agent incorporated therein. The aforementioned coloring agent is at least one coloring agent selected from the group consisting of dye such as nigrosine, pigment such as titanium oxide and carbon black, particulate metal such as aluminum, colored aluminum, nickel, tin, copper, gold, silver, platinum, iron oxide, stainless steel and titanium and metallic pigment such as pearl pigment made of mica, colored graphite, colored glass fiber and colored glass flake.

[0201] The resin composition of the present invention may comprise an electrically-conductive carbon black incorporated therein. The aforementioned electrically-conductive carbon black is at least one carbon black selected from the group consisting of acetylene black, Ketjen Black and carbon nanotube. In particular, an electrically-conductive carbon black having a good chain structure and a high agglomeration density is preferred.

[0202] The resin composition of the present invention may comprise a fire retardant incorporated therein. The fire retardant is preferably a non-halogenic fire retardant or bromine-based fire retardant.

[0203] The aforementioned non-halogenic fire retardant is at least one fire retardant selected from the group consisting of phosphorus-based fire retardant such as red phosphorous, ammonium phosphate and ammonium polyphosphate, metal hydroxide or hydrate of inorganic metal compound such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, dolomite, hydrotalcite, calcium hydroxide, barium hydroxide, basic magnesium carbonate, zirconium hydroxide, tin oxide, zinc stannate and zinc hydroxystannate, inorganic compound-based fire retardant such as zinc borate, zinc metaborate and barium metaborate, triazine-based fire retardant such as melamine, melam, melem, mellon (product obtained by removal of three ammonia molecules from three melem molecules at 300[deg.] C. or higher), melamine cyanurate, melamine phosphate, melamine polyphosphate, succinoguanamine, adipoguanamine, methylglutaroguanamine and melamine resin, and silicone-based fire retardant such as silicone resin, silicone oil and silica.

[0204] The aforementioned bromine-based fire retardant is at least one fire retardant selected from the group of compounds consisting of bromated polystyrene, bromated polyphenylene ether, bromated bisphenol type epoxy-based polymer and bromine-based crosslinked aromatic polymer.

[0205] The resin composition of the present invention may comprise an inorganic filler incorporated therein. The aforementioned inorganic filler is at least one inorganic filler selected from the group consisting of glass fiber, carbon fiber, wollastonite, talc, kaolin, barium sulfate, calcium carbonate, apatite, sodium phosphate, fluorite, silicon nitride, potassium titanate and molybdenum disulfide.

[0206] The resin composition of the present invention is excellent in various moldabilities and thus can be fairly molded even by a known molding method such as

commonly known plastic molding method, e.g., press molding, injection molding, gas-assisted injection molding, weld molding, extrusion molding, spray molding, film forming, blow molding, multi-layer molding, expansion molding and melt spinning. [0207] The resin composition of the present invention exhibits a high strength, rigidity and heat resistance and excellent toughness, percent retention of weld strength, dimensional characteristics, external surface appearance and reworkability and thus can be expected to be applied to various parts in the art of general-purpose consumers' products such as packaging material and vessel, automobile, electricity, electronics, machine industry, office machine, aviation, space, etc.

EXAMPLES

[0208] The present invention will be illustrated in greater detail with reference to the following Examples, but the invention should not be construed as being limited thereto. Evaluation described in the following Examples and Comparative Examples was conducted in the following manner.

[0209] (1) Number-average Molecular Weight (Mn)

[0210] The number-average molecular weight was determined by gel permeation chromatography (GPC). The apparatus used was HLC-8020, produced by TOSOH CORPORATION, the detector used was a differential refractometer (RI), the solvent used was hexafluoroisopropanol (HFIP), and the columns used were two TSKgel-GMHR-H's and one G1000HHR, produced by TOSOH CORPORATION. The solvent flow rate was 0.6 ml/min, and the sample concentration was from 1 to 3 (mg sample)/1 (ml solvent). The sample was filtered through a filter to remove insoluble contents. Thus, a specimen was obtained. On the basis of the elution curve thus obtained, number-average molecular weight (Mn) was calculated in methyl polymethacrylate (PMMA) equivalence.

[0211] (2) Content of Apatite (Parts By Weight/100 Parts By Weight of Thermoplastic Resin)

[0212] The resin composition was dried at 100+/-20[deg.] C. for 8 hours, and then cooled. 1 g of the resin composition thus dried was measured out in a platinum plate, ashed in an electric furnace at 650+/-20[deg.] C., cooled, and then measured for weight to determine the content of apatite.

[0213] (3) Molar Ratio (Ca/P) and (Ca+X)/P of Calcium or Calcium Plus Metal Other Than Calcium to Phosphorus in Raw Material, Apatite Raw Material Solution or Apatite

[0214] The raw material, apatite raw material solution or apatite was quantitatively determined for calcium, metal other than calcium and phosphorus to calculate the molar ratio thereof. By way of example, a method for quantitatively determining calcium and phosphorus will be described. Metals other than calcium were quantitatively determined by wavelength characteristic to the metals used.

[0215] (3-1) Quantitative Determination of Calcium:

[0216] 0.5 g of the raw material, apatite raw material solution or apatite was measured out in a platinum plate, and then ashed in a 50[deg.] C. electric furnace. After cooling, to the material were added 5 ml of hydrochloric acid and 5 ml of purified water. The mixture was then boiled over a heater to make solution. The solution was then again cooled. To the solution was then added purified water to make 500 ml. Using IRIS/IP (produced by Thermo Jarrel Ash) as a measuring instrument, the solution was then subjected to quantitative determination at a wavelength of 317.933 nm by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis.

[0217] (3-2) Quantitative Determination of Phosphorus:

[0218] 0.5 g of the raw material, apatite raw material solution or apatite was measured out. To the sample thus measured out was then added 20 ml of concentrated sulfuric acid. The mixture was then subjected to wet decomposition over a heater. After cooling, to the material was added 5 ml of hydrogen peroxide. The mixture was then heated and concentrated over a heater until the total volume thereof reached 2 to 3 ml. The material was then again cooled. To the material was then added purified water to make 500 ml. Using IRIS/IP (produced by Thermo Jarrel Ash) as a measuring instrument, the solution was then subjected to quantitative determination at a wavelength of 213.618 nm by a high frequency inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy analysis.

[0219] (4) Wide-angle X-ray Diffractometry

[0220] The measurement conditions are as follows:

[0221] X-ray: Copper K[alpha]

[0222] Wavelength: 0.1542 nm

[0223] Tube voltage: 40 KV

[0224] Tube current: 200 mA

[0225] Scanning speed: 4 deg./min

[0226] Divergent slit: 1 deg.

[0227] Scattering slit: 1 deg.

[0228] Receiving slit: 0.15 mm

[0229] (5) Observation Under Transmission Electron Microscope (TEM)

[0230] Using a cryomicrotome produced by Reichert-Nissei, an ultrathin specimen having a thickness of about 50 nm was prepared from a molded product. The observation under a transmission electron microscope (TEM) was carried out by taking a light field image of the specimen at a magnification power of 50,000 using HF-2000 produced by Hitachi Ltd. From the light field image, 100 particles were arbitrarily selected to determine the average diameter or average thickness or the average aspect ratio of apatite.

[0231] (6) Physical Properties of Resin Composition

[0232] Using an injection molding machine (PS40E, produced by Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.), a molded product to be evaluated for physical properties was prepared.

[0233] (6-1) Flexural Modulus (Gpa) and Flexural Strength (Mpa)

[0234] These properties were evaluated according to ASTM D790.

[0235] (6-2) Tensile Strength (Mpa) and Tensile Elongation (%)

[0236] These properties were evaluated according to ASTM D638.

[0237] (6-3) Notched Izod Impact Strength (J/m)

[0238] These properties were evaluated according to ASTM D256.

[0239] (6-4) Deflection Temperature Under Load

[0240] These properties were evaluated according to ASTM D648.

[0241] (6-5) External Surface Appearance

[0242] Using a Type IG320 handy glossmeter, produced by HORIBA, Ltd., 60[deg.] gloss was measured according to JIS K7150.

[0243] (6-6) Linear Expansion Coefficient

[0244] Using TMA-7, produced by Perkin-Elmer, linear expansion coefficient was measured at a temperature rising rate of 5.00[deg.] C./min over a temperature range of from -23[deg.] C. to 80[deg.] C.

[0245] (6-7) Reworkability

[0246] A molded product (initial molded product) was ground by a grinder. The

ground product thus obtained was then molded. This procedure was then repeated four times. The finally obtained molded product (reworked product) was then measured for tensile strength. The percent retention of tensile strength represented by (tensile strength of reworked product)/(tensile strength of initial molded product) was then used for comparison.

Production Example 1 of Acicular Apatite

[0247] (Production Example a-1)

[0248] 300.0 g (1.70 mols) of calcium acetate monohydrate and 186.0 g (1.02 mols) of triethyl phosphate were mixed with 1,000 ml of distilled water at a temperature of 40[deg.] C. to prepare a raw material solution. This raw material solution was a uniform solution having raw materials dissolved in a solvent. Thereafter, the raw material solution was put in a 5 L autoclave having an agitator in which the air within was then replaced thoroughly by nitrogen with stirring at 250 rpm. The raw material solution was then heated to 220[deg.] C. The pressure during this procedure was 2.5 MPa. This state was then kept for 4 hours to effect hydrothermal synthesis. Thereafter, heating was suspended. The solution was allowed to cool to room temperature. The agitator was suspended. The white suspension was then withdrawn. The white suspension thus was repeatedly subjected to cleaning by filtration with water by a sufficient number of times, and then dried at 80[deg.] C. to obtain a white powder. The results of the evaluations are set forth in Table 1.

[0249] (Production Example a-2)

[0250] To 105.2 g (1.05 mols) of light calcium carbonate having an average particle diameter of 100 nm were added 200 ml of distilled water and 2.5 g of ammonium polyacrylate as a dispersant to prepare a stable suspension. The aforementioned suspension of calcium carbonate and 114.8 g (0.63 mols) of triethyl phosphate were mixed with 1,800 ml of distilled water at 40[deg.] C. to prepare a raw material solution. This raw material solution was white. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in Production Example a-1. The results of the evaluations are set forth in Table 1.

[0251] (Production Example a-3)

[0252] 49.8 g (0.498 mols) of calcium carbonate, 54.4 g (0.299 mols) of triethyl phosphate and 145.6 g (0.996 mols) of adipic acid were mixed with 2,000 ml of distilled water at 40[deg.] C. or lower to prepare a raw material solution. This raw material solution was a white suspension. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in Production Example a-1. The results of the evaluations are set forth in Table 1.

<tb><sep><sep>TABLE 1

<tb><sep><sep><sep>Production<sep>Production<sep>

<tb><sep><sep>Unit<sep>Example a-1<sep>Example a-2<sep>Production Example a-3

<tb><sep>1. Composition of raw material solution<sep><sep><sep><sep>

<tb><sep>(A) Calcium compound having a phosphorus to

<tb><sep>calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>Ca(CH₃COO)₂.H₂O<sep>CaCO₃<sep>a) CaCO₃

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>30<sep>5.26<sep>a) 2.49

<tb><sep>(B) Phosphoric acid or phosphorus acid ester

<tb><sep>compound

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>Triethyl phosphate<sep>Triethyl

phosphate<sep>Triethyl phosphate

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>18.6<sep>5.24<sep>2.72
 <tb><sep>(C) Solvent
 <tb><sep>1) Kind<sep><sep>Water<sep>Water<sep>Water
 <tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>100<sep>100<sep>100
 <tb><sep>Other additives
 <tb><sep>1) Kind<sep><sep>-<sep>-<sep>Adipic acid
 <tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>-<sep>-<sep>72.8
 <tb><sep>Ca/P of raw material solution<sep>Molar
 ratio<sep>1.67<sep>1.67<sep>1.67
 <tb><sep>2. Hydrothermal synthesis conditions
 <tb><sep>1) Temperature<sep>[deg.] C.<sep>220<sep>220<sep>220
 <tb><sep>2) Pressure<sep>MPa<sep>2.5<sep>2.5<sep>2.5
 <tb><sep>3. Yield of apatite<sep>%<sep>100<sep>90<sep>95
 <tb><sep>4. Characteristics of particulate apatite
 <tb><sep>1) Average diameter (d)<sep>nm<sep>30<sep>95<sep>25
 <tb><sep>2) Average aspect ratio (L/d)<sep><sep>15<sep>7<sep>24
 <tb><sep>3) Ca/P<sep>Molar ratio<sep>1.67<sep>1.63<sep>1.63

Production Example 2 of Acicular Apatite

[0253] (Production Example b-1)

[0254] 171.1 g (0.994 mols) of calcium monohydrogenphosphate dihydrate, 14.6 g (0.084 mols) of magnesium phosphate dibasic trihydrate, 21.6 g (0.216 mols) of calcium carbonate and 11.2 g (0.144 mols) of calcium fluoride were mixed with 2,000 ml of distilled water at a temperature of 40[deg.] C. or lower to prepare a raw material solution. Thereafter, the raw material solution was put in a 5 L autoclave having an agitator in which the air within was then replaced thoroughly by nitrogen with stirring at 250 rpm. The raw material solution was then heated to 250[deg.] C. The pressure during this procedure was 4.0 MPa. This state was then kept for 5 hours to effect hydrothermal synthesis. Thereafter, heating was suspended. The solution was allowed to cool to room temperature. The agitator was suspended. The white suspension was then withdrawn. The white suspension thus obtained was repeatedly subjected to cleaning by filtration with water by a sufficient number of times, and then dried at 80[deg.] C. to obtain a white powder. The results of the evaluations are set forth in Table 2.

[0255] (Production Example b-2)

[0256] 150.4 g (0.874 mols) of calcium monohydrogenphosphate dihydrate, 14.7 g (0.085 mols) of magnesium phosphate dibasic trihydrate, 33.6 g (0.336 mols) of calcium carbonate and 11.2 g (0.144 mols) of calcium fluoride were mixed with 2,000 ml of distilled water at a temperature of 40[deg.] C. or lower to prepare a raw material solution. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in Production Example b-1. The results of the evaluations are set forth in Table 2.

[0257] (Production Example b-3)

[0258] 129.3 g (0.752 mols) of calcium monohydrogenphosphate dihydrate, 4.4 g (0.025 mols) of magnesium phosphate dibasic trihydrate, 12.8 g (0.128 mols) of calcium carbonate and 10.0 g (0.128 mols) of calcium fluoride were mixed with 2,000 ml of distilled water at a temperature of 40[deg.] C. or lower to prepare a raw material solution. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in Production Example b-1. The results of the evaluations are set forth in Table 2.

[0259] (Production Example b-4)

[0260] 139.7 g (1.259 mols) of calcium chloride, 124.5 g (1.080 mols) of 85%

phosphoric acid, 6.7 g (0.35 mols) of copper iodide and 11.2 g (0.144 mols) of calcium fluoride were mixed with 2,000 ml of distilled water at a temperature of 40[deg.] C. or lower to prepare a raw material solution. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in Production Example b-1. The results of the evaluations are set forth in Table 2.

<tb><sep>TABLE 2

<tb><sep><sep><sep><sep><sep><sep>Production

<tb><sep><sep><sep><sep><sep><sep>Example

<tb><sep><sep>Unit<sep>Production Example b-1<sep>Production Example b-

2<sep>Production Example b-3<sep>b-4

<tb><sep>1. Composition of raw material solution<sep><sep><sep><sep><sep>

<tb><sep>(D) Either or both of a calcium phosphate

<tb><sep>compound and other phosphorus

<tb><sep>compounds and optionally a calcium

<tb><sep>compound

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sep>a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sep>a)

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sep>a) CaCl_2

<tb><sep><sep><sep>b) CaCO_3 <sep>b) CaCO_3 <sep>b) CaCO_3 <sep>b) H_3PO_4

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>a) 8.56<sep>a) 7.52<sep>a)

6.47<sep>a) 6.99

<tb><sep><sep><sep>b) 1.08<sep>b) 1.68<sep>b) 0.64<sep>b) 5.29

<tb><sep>(E) Metal compound other than calcium

<tb><sep>1)

Kind<sep><sep> $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sep> $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sep> $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sep>C

ul

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>0.73<sep>0.74<sep>0.22<sep>0.34

<tb><sep>(F) Fluorine compound

<tb><sep>1) Kind<sep><sep> CaF_2 <sep> CaF_2 <sep> CaF_2 <sep> CaF_2

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>0.56<sep>0.56<sep>0.50<sep>0.56

<tb><sep>(C) Solvent

<tb><sep>1) Kind<sep><sep> H_2O <sep> H_2O <sep> H_2O <sep> H_2O

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100

<tb><sep>(Ca + X)/P of raw material (X is a metal<sep>Molar ratio<sep>1.33<sep>1.50<sep>1.33<sep>1.33

<tb><sep>other than calcium)

<tb><sep>Ca/X of raw material (X is a metal other<sep>Molar ratio<sep>16.0<sep>16.0<sep>40.0<sep>40.0

<tb><sep>than calcium)

<tb><sep>(Ca + X)/F of raw material (X is a metal<sep>Molar ratio<sep>5.0<sep>5.0<sep>4.0<sep>4.0

<tb><sep>other than calcium)

<tb><sep>2. Hydrothermal synthesis conditions

<tb><sep>1) Temperature<sep>[deg.] C.<sep>250<sep>250<sep>250<sep>250

<tb><sep>2) Pressure<sep>MPa<sep>4.0<sep>4.0<sep>4.0<sep>4.0

<tb><sep>3. Yield of apatite<sep>%<sep>100<sep>100<sep>100<sep>85

<tb><sep>4. Characteristics of particulate apatite

<tb><sep>1) Average particle diameter<sep>nm<sep>55<sep>65<sep>45<sep>70

<tb><sep>2) Average aspect ratio (L/d)<sep><sep>22<sep>15<sep>19<sep>12
 <tb><sep>3) (Ca + X)/P (X is a metal other than<sep>Molar
 ratio<sep>1.60<sep>1.57<sep>1.66<sep>1.59
 <tb><sep>calcium)

Production Example of Octacalcium Phosphate Compound

[0261] (Production Example c-1)

[0262] 240.0 g (1.395 mols) of calcium hydrogenphosphate dihydrate and 46.6 g (0.466 mols) of calcium carbonate were added to 8,000 ml of distilled water. This suspension was heated to 50[deg.] C. with stirring at 300 rpm, and this state was then kept for 8 hours. Thereafter, stirring and heating were suspended. The white suspension was repeatedly subjected to cleaning by filtration with distilled water by a sufficient number of times, and then dried at 40[deg.] C. to obtain an octacalcium phosphate powder (1). The results of the evaluations are set forth in Table 3.

[0263] (Production Example c-2)

[0264] 80.0 g (0.258 mols) of tricalcium [alpha]-phosphate was added to 4,000 ml of a 0.25 M aqueous solution of sodium acetate. This suspension was heated to 50[deg.] C. with stirring at 300 rpm, and this state was then kept for 8 hours. Thereafter, stirring and heating were suspended. The white suspension was repeatedly subjected to cleaning by filtration with distilled water by a sufficient number of times, and then dried at 40[deg.] C. to obtain an octacalcium phosphate powder (2). The results of the evaluations are set forth in Table 3.

<tb><sep><sep>TABLE 3

<tb><sep><sep>Unit<sep>Production Example c-1<sep>Production Example c-2

<tb><sep>1. Composition of raw material<sep><sep>a) CaHPO₄·2H₂O<sep>[alpha]-Ca₃(PO₄)₂

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>b) CaCO₃

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>a) 3.0<sep>2.0

<tb><sep><sep><sep>b) 0.58

<tb><sep>Solvent

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>H₂O<sep>H₂O

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by weight<sep>100<sep>100

<tb><sep>2. Synthesis conditions

<tb><sep>1) Temperature<sep>[deg.] C.<sep>50<sep>50

<tb><sep>2) Pressure<sep>MPa<sep>Atmospheric<sep>Atmospheric

<tb><sep>3) Reaction time<sep>h<sep>8<sep>8

<tb><sep>3. Yield of octacalcium phosphate<sep>%<sep>98<sep>92

<tb><sep>4. Characteristics of particulate

<tb><sep>octacalcium phosphate

<tb><sep>1) Average thickness (d)<sep>nm<sep>35<sep>45

<tb><sep>2) Average aspect ratio (L/d)<sep><sep>33<sep>27

<tb><sep>3) Ca/P of product<sep>Molar ratio<sep>1.33<sep>1.33

Production Example of Tabular Apatite

[0265] (Production Example d-1)

[0266] 100.0 g of the octacalcium phosphate compound (1) obtained in Production Example c-1 was added to 2,000 ml of distilled water. This suspension was heated to 60[deg.] C. with stirring at 300 rpm, and this state was then kept for 8 hours. Thereafter, stirring and heating were suspended. The white suspension was repeatedly subjected to cleaning by filtration with distilled water by a sufficient number of times,

and then dried at 80[deg.] C. to obtain a white powder. The results of the evaluations are set forth in Table 4.

[0267] (Production Example d-2)

[0268] The procedure of Production Example d-1 was followed except that the octacalcium phosphate compound powder (2) obtained in Production Example c-2 was used. The results of the evaluations are set forth in Table 4.

[0269] (Production Example d-3)

[0270] 100.0 g of the octacalcium phosphate compound powder (1) obtained in Production Example c-1 was added to 2,000 ml of distilled water to prepare a raw material solution. Thereafter, the raw material solution was put in a 5 L autoclave having an agitator in which the air within was then replaced thoroughly by nitrogen with stirring at 250 rpm. The raw material solution was then heated to 220[deg.] C. The pressure during this procedure was 2.5 MPa. This state was then kept for 2 hours to effect hydrothermal synthesis. Thereafter, heating was suspended. The solution was allowed to cool to room temperature. The agitator was suspended. The white suspension was then withdrawn. The white suspension thus obtained was repeatedly subjected to cleaning by filtration with distilled water by a sufficient number of times, and then dried at 80[deg.] C. to obtain a white powder. The results of the evaluations are set forth in Table 4.

[0271] (Production Example d-4)

[0272] 100.0 g of the octacalcium phosphate compound powder (1) obtained in Production Example c-1 and 5.0 g (19.1 mmol) of an equimolecular salt of hexamethylenediamine with adipic acid were added to 2,000 ml of distilled water. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Production Example d-1 to obtain a white powder having at least one of hexamethylenediamine and adipic acid attached thereto. The results of the evaluations are set forth in Table 4.

[0273] (Production Example d-5)

[0274] 100.0 g of the octacalcium phosphate compound powder (1) obtained in Production Example c-1 was put in a crucible which was then kept in an oxygen atmosphere in a 180[deg.] C. oven for 1 hour. Thereafter, the product was ground in an agate mortar. The results of the evaluations are set forth in Table 4.

<tb><sep>TABLE 4

<tb><sep><sep><sep>Production<sep>Production<sep>Production
Example<sep>Production Example<sep>Production Example

<tb><sep><sep>Unit<sep>Example d-1<sep>Example d-2<sep>d-3<sep>d-4<sep>d-5

<tb><sep>1. Octacalcium phosphate<sep><sep><sep><sep><sep><sep>

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>(1)<sep>(2)<sep>(1)<sep>(1)<sep>(1)

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by<sep>5<sep>5<sep>5<sep>5<sep>-

<tb><sep><sep>weight

<tb><sep>Solvent

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>H2O<sep>H2O<sep>H2O<sep>H2O<sep>-

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts

by<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>-

<tb><sep><sep>weight

<tb><sep>2. Synthesis conditions

<tb><sep>1) Temperature<sep>[deg.] C.<sep>60<sep>60<sep>220<sep>60<sep>180

<tb><sep>2)

Pressure<sep>MPa<sep>Atmospheric<sep>Atmospheric<sep>2.5<sep>Atmospheric<sep>Atmospheric

<tb><sep>3) Reaction time<sep>h<sep>8<sep>8<sep>2<sep>8<sep>1
 <tb><sep>3. Yield of apatite<sep>%<sep>95<sep>95<sep>90<sep>95<sep>98
 <tb><sep>4. Characteristics of apatite
 <tb><sep>1) Average thickness
 (d)<sep>nm<sep>35<sep>44<sep>47<sep>44<sep>45
 <tb><sep>2) Average aspect ratio
 (L/d)<sep><sep>32<sep>25<sep>28<sep>30<sep>32
 <tb><sep>3) Ca/P of product<sep>Molar
 ratio<sep>1.59<sep>1.60<sep>1.61<sep>1.57<sep>1.41

Example 1

[0275] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular patite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 2

[0276] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular patite (a-3) of Production Example a-3. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 3

[0277] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (b-3) of Production Example b-3. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 4

[0278] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 50 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 5

[0279] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 100 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 6

[0280] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 7

[0281] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-4) of Production Example d-4. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 8

[0282] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-5) of Production Example d-5. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 9

[0283] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 50 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 10

[0284] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Example 11

[0285] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the octacalcium phosphate (c-1) of Production Example c-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

Comparative Example 1

[0286] The polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi

Kasei Corporation) used in Examples 1 to 11 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 5.

Comparative Example 2

[0287] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of a hydroxyapatite HAP-200 (hexagonal prism crystal having an average diameter of 0.4 μm and an average length of 2 μm) produced by TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 5.

TABLE 5

Comparative

Example

Example Nos.

Unit 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 1 2

1.

Resin

1)

Kind PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66 PA66

2) Added amount

Parts 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100

weight

2. Additive inorganic material

1) Kind a-1 a-3 b-3 a-1 a-1 d-1 d-4 d-5 d-1 d-1 c-1 - *1

2) Added amount (based on 100 parts by

Parts 10 10 10 50 100 10 10 10 50 100 10 - 10

weight of resin)

3) Average diameter or thickness

(d) nm 30 25 45 30 30 35 44 45 35 35 35 - 400

4) Average aspect ratio

(L/d) 15 24 19 15 15 32 30 32 32 32 33 - 5

3. Characteristics of resin

Apatite content (based on 100 parts by

weight 10 10 10 50 100 10 10 10 50 100 9.7 - 10

of resin)

Average diameter or thickness (d) of

apatite nm 30 25 45 30 30 35 43 42 35 34 33 - 390

in resin

<tb><sep>Average aspect ratio (L/d) of apatite in
 resin<sep><sep>15<sep>24<sep>18<sep>15<sep>15<sep>30<sep>28<sep>30<sep>
 29<sep>26<sep>29<sep>-<sep>3
 <tb><sep>1) Flexural
 modulus<sep>GPa<sep>4.15<sep>4.25<sep>4.20<sep>5.50<sep>6.50<sep>4.30<sep>
 >4.25<sep>4.30<sep>5.57<sep>6.55<sep>4.20<sep>2.75<sep>3.65
 <tb><sep>2) Flexural
 strength<sep>MPa<sep>158<sep>162<sep>160<sep>175<sep>214<sep>160<sep>16
 5<sep>157<sep>178<sep>215<sep>161<sep>118<sep>140
 <tb><sep>3) Tensile
 strength<sep>MPa<sep>92<sep>94<sep>90<sep>100<sep>120<sep>90<sep>96<sep>
 >89<sep>110<sep>220<sep>97<sep>79<sep>65
 <tb><sep>4) Tensile
 elongation<sep>%<sep>17<sep>17<sep>16<sep>10<sep>7<sep>15<sep>17<sep>14
 <sep>11<sep>6<sep>17<sep>25<sep>4
 <tb><sep>5) Notched
 Izod<sep>(J/m)<sep>60<sep>60<sep>60<sep>82<sep>95<sep>60<sep>62<sep>60<sep>
 sep>55<sep>50<sep>62<sep>50<sep>35
 <tb><sep>6) Deflection temperature under load<sep>([deg.]
 C.)<sep>130<sep>132<sep>128<sep>240<sep>240<sep>130<sep>132<sep>130<sep>
 >240<sep>240<sep>135<sep>75<sep>80
 <tb><sep>(1.82 MPa)
 <tb><sep>7) External surface appearance (60[deg.]
 gloss)<sep><sep>90<sep>90<sep>90<sep>85<sep>80<sep>80<sep>80<sep>80<sep>
 >75<sep>70<sep>90<sep>93<sep>65
 <tb><sep>8) Linear expansion coefficient direction of<sep>(* 10<-
 5>)<sep>5.2<sep>5.0<sep>5.4<sep>4.2<sep>3.0<sep>5.0<sep>5.0<sep>5.0<sep>3.5
 <sep>3.0<sep>4.8<sep>8.4<sep>7.0
 <tb><sep>injection flow
 <tb><sep>9) Reworkability: retention of tensile
 strength<sep>%<sep>97<sep>97<sep>97<sep>95<sep>93<sep>90<sep>90<sep>90<sep>
 sep>88<sep>85<sep>90<sep>98<sep>75
 <tb><sep>PA66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei
 Corporation)
 <tb><sep>*1: Product of TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

Example 12

[0288] 100 parts by weight of a polyamide 6 (SF1013A, produced by UBE INDUSTRIES, LTD.) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 6.

Example 13

[0289] Production of Polyamide 612

[0290] 20 Kg of an equimolecular solid salt of hexamethylenediamine with dodecanic acid and 20 Kg of purified water were charged in a 70 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen, and the temperature thereof was then raised from room temperature to 220[deg.] C.

During this procedure, heating was continued for 1 hour while water was being discharged out of the system such that the pressure in the autoclave reaches 18 Kg/cm² but not beyond 18 Kg/cm² as calculated in terms of gauge pressure. Thereafter, when the inner temperature reached 270[deg.] C., the pressure was then reduced to the atmospheric pressure in 1 hour while water was being discharged out of the system. Thereafter, heating was suspended. The polymer was discharged in the form of strand from the lower nozzle, cooled with water, and then cut to obtain a polyamide 612. The polyamide 612 exhibited $[\eta]$ of 2.15 as determined by sulfuric acid dissolution relative viscosity method.

[0291] 100 parts by weight of the aforementioned polyamide 612 were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 6.

Example 14

[0292] Production of Polyamide 66/Polyamide 6I

[0293] 10.5 Kg of an equimolecular salt of hexamethylenediamine with adipic acid, 4.5 Kg of an equimolecular salt of hexamethylenediamine with isophthalic acid and 20 Kg of purified water were charged in a 70 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in the process for the production of polyamide of Example 13 to obtain a polyamide 66/polyamide 6I. The polyamide 66/polyamide 6I exhibited a number-average molecular weight of 10,500 as determined by GPC.

[0294] 100 parts by weight of the aforementioned polyamide 66/polyamide 6I were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 6.

Example 15

[0295] Production of Polyamide 66/Polyamide 6

[0296] 12 Kg of an equimolecular salt of hexamethylenediamine with adipic acid, 1.2 Kg of [epsilon]-caprolactam and 20 Kg of purified water were charged in a 70 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was conducted in the same manner as in the process for the production of polyamide of Example 13 to obtain a polyamide 66/polyamide 6. The polyamide 66/polyamide 6 exhibited a number-average molecular weight of 13,000 as determined by GPC.

[0297] 100 parts by weight of the aforementioned polyamide 66/polyamide 6 were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 6.

Example 16

[0298] Production of Polyamide 66/Polyamide 6/Polyamide 6I

[0299] 12 Kg of an equimolecular salt of hexamethylenediamine with adipic acid, 0.75 Kg of [epsilon]-caprolactam, 2.25 Kg of an equimolecular salt of

[0300] 100 parts by weight of the aforementioned polyamide 66/polyamide 6/polyamide 6I were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 6.

Comparative Example 3
[0301] The polyamide 6 (SF1013A, produced by UBE INDUSTRIES, LTD.) used in Example 12 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 6.

Comparative Example 4
[0302] The polyamide 612 synthesized in Example 13 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 6.

Comparative Example 5
[0303] The polyamide 66/polymaide 6I synthesized in Example 14 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 6.

Comparative Example 6
[0304] The polyamide 66/polymaide 6 synthesized in Example 15 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 6.

[0305] The polyamide 66/polyamide 6/polyamide 6I synthesized in Example 16 was evaluated. The results of the evaluations are set forth in Table 6.

TABLE 6	
Example Nos.	Comparative Example Nos.
Unit 12 13 14 15 16 3 4 5 6 7	

Kind<sep><sep>PA6<sep>PA612<sep>PA66/<sep>PA66/<sep>PA66/<sep>PA6<se
p>PA612<sep>PA66/<sep>PA66/<sep>PA66/

<sep>PA6</sep>PA6/
<tb><sep><sep><sep><sep><sep><sep>PA6I<sep><sep><sep><sep><sep>PA
6I

<tb><sep>2. Additive inorganic material

<th><sep>2) Added amount (based on 100 parts by<sep>Parts by

38/59

weight of resin)
3) Average diameter or thickness
nm
30
30
30
30
30
4) Average aspect ratio
(L/d)
15
15
15
15
15
3. Characteristics of resin
Apatite content (based on 100 parts
by
10
10
10
10
10
0
0
0
0
0
weight of resin)
Average diameter or thickness (d)
nm
30
30
30
30
30
apatite in resin
Average aspect ratio (L/d) of apatite
in
15
15
15
15
15
resin
1) Flexural
modulus
GPa
3.90
3.30
3.80
3.85
4.00
2.50
1.75
3.15
2.50
2.70
2) Tensile
strength
MPa
88
86
90
88
95
73
56
90
75
80
3) Tensile
elongation
%
25
23
10
20
11
200
26
20
25
24
4) Notched
Izod
(J/m)
59
45
40
43
40
56
35
50
50
45
PA6 (SF1013A, produced by UBE INDUSTRIES, LTD.)

Example 17

[0306] 100 parts by weight of a polyphenylene ether (Xyron (registered trade mark) 500H, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular patite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) was obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 18

[0307] 100 parts by weight of a polyoxymethylene (Tenac (registered trade mark) C4520, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular patite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) was obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 19

[0308] 100 parts by weight of a polybutylene terephthalate (Traycon (registered trade mark) 1401-X34, produced by Toray Industries, Ltd.) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then

subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 20

[0309] 100 parts by weight of an aromatic polycarbonate (Iupilon (registered trade mark) S2000, produced by MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 21

[0310] 100 parts by weight of a polyphenylene sulfide (Ryton (registered trade mark) M2588, produced by Toray Industries, Ltd.) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 22

[0311] 100 parts by weight of a polypropylene (PM671A, produced by Montel SDK Sunrise Co., Ltd.) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

*

Example 23

[0312] 100 parts by weight of a polystyrene (HIPS: Stylon (registered trade mark) 470A, produced by M&A Styrene Co., Ltd.) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 24

[0313] 100 parts by weight of a methacrylic resin (Delpet (registered trade mark) SR6500, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the acicular apatite (a-1) of Production Example a-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 25

[0314] 100 parts by weight of a polyphenylene ether (Xyron (registered trade mark) 500H, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to

melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 26

[0315] 100 parts by weight of a polyoxymethylene (Tenac (registered trade mark) C4520, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 27

[0316] 100 parts by weight of a polybutylene terephthalate (Traycon (registered trade mark) 1401-X34, produced by Toray Industries, Ltd.) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Example 28

[0317] 100 parts by weight of a polytrimethyl terephthalate (CP-BR, produced by Shell Inc.) were mixed with 10 parts by weight of the tabular apatite (d-1) of Production Example d-1. The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 7.

Comparative Example 8

[0318] The polyphenylene ether used in Examples 17 and 25 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 9

[0319] The polyoxymethylene used in Examples 18 and 26 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 10

[0320] The polybutylene terephthalate used in Examples 19 and 27 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 11

[0321] The aromatic polycarbonate used in Example 20 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 12

[0322] The polyphenylene sulfide used in Example 21 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 13

[0323] The polypropylene used in Example 22 was evaluated. The results of the

evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 14

[0324] The polystyrene used in Example 23 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 15

[0325] The methacrylic resin used in Example 24 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

Comparative Example 16

[0326] The polytrimethyl terephthalate used in Example 28 was evaluated. The results of the evaluations of this resin are set forth in Table 8.

TABLE 7	
Example Nos.	
Unit	17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28
1.	
Resin	
Kind	
PPE POM PBT PC PPS PP PS Methacrylic PPE POM PBT PTT	
resin	
2) Added amount	
Parts	
by	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
weight	
2. Additive inorganic material	
1) Kind	
a-1 a-1 a-1 a-1 a-1 a-1 a-1 a-1 d-1 d-1 d-1 d-1	
2) Added amount (based on 100 parts	
by	Parts 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
weight of resin)	
by	weight
3) Average diameter or thickness	
(d)	nm 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 35
4) Average aspect ratio	
(L/d)	15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 32
3. Characteristics of resin	
Apatite content (based on 100 parts	
by	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
weight of resin)	
Average diameter or thickness (d) of	
apatite	nm 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 30 35
in resin	
Average aspect ratio(L/d) of apatite in	

resin<sep><sep>15<sep>15<sep>15<sep>15<sep>15<sep>15<sep>15<sep>15<sep>
30<sep>28<sep>29<sep>30
<tb><sep>1) Flexural
modulus<sep>GPa<sep>3.10<sep>3.50<sep>3.30<sep>3.10<sep>4.50<sep>2.00<sep>
>3.00<sep>2.00<sep>3.10<sep>3.50<sep>3.30<sep>3.30
<tb><sep>2) Tensile
strength<sep>MPa<sep>60<sep>70<sep>65<sep>70<sep>95<sep>40<sep>30<sep>4
0<sep>60<sep>70<sep>65<sep>75
<tb><sep>3) Notched
Izod<sep>(J/m)<sep>100<sep>50<sep>35<sep>800<sep>20<sep>110<sep>75<sep>
67<sep>100<sep>50<sep>35<sep>39
<tb><sep>4) Deflection temperature under load<sep>([deg.]
C.)<sep>135<sep>125<sep>75<sep>150<sep>>260<sep>-<sep>-<sep>-
<sep>135<sep>125<sep>75<sep>75
<tb><sep>(1.82 MPa)
<tb><sep>PPE (Xyron (registered trade mark) 500H, produced by Asahi Kasei
Corporation), POM (Tenac (registered trade mark) C4520, produced by Asahi Kasei
Corporation), PBT (Traycon (registered trade mark) 1401-X34, produced by Toray
Industries, Ltd.), PC (Iupilon (registered trade mark) S2000, produced by
MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION), PPS (Ryton (registered trade mark)
M2588, produced by Toray Industries, Ltd.), PP (PM671A,
<tb><sep>#produced by Montel SDK Sunrise Co., Ltd.), PS (HIPS: Stylon (registered
trade mark) Styrene Co., Ltd.), Methacrylic resin (Delpet (registered trade mark)
SR6500, produced by Asahi Kasei Corporation), PTT (CP-BR, produced by Shell Inc.)
[0327]
<tb><sep><sep>TABLE 8
<tb><sep><sep>Comparative Example Nos.
<tb><sep><sep>Unit<sep>8<sep>9<sep>10<sep>11<sep>12<sep>13<sep>14<sep>1
5<sep>16
<tb><sep>1. Resin<sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep>
<tb><sep>1)
Kind<sep><sep>PPE<sep>POM<sep>PBT<sep>PC<sep>PPS<sep>PP<sep>PS<sep>
>Methacrylic<sep>PTT
<tb><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep>resin
<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by
weight<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100
<sep>100
<tb><sep>2. Characteristics of resin
<tb><sep>1) Flexural
modulus<sep>Gpa<sep>2.35<sep>2.60<sep>2.50<sep>2.30<sep>3.70<sep>1.25<sep>
>2.30<sep>1.50<sep>2.60
<tb><sep>2) Tensile
strength<sep>Mpa<sep>49<sep>61<sep>54<sep>62<sep>84<sep>30<sep>21<sep>3
0<sep>64
<tb><sep>3) Notched
Izod<sep>(J/m)<sep>147<sep>59<sep>39<sep>870<sep>20<sep>120<sep>78<sep>
70<sep>39
<tb><sep>4) Deflection temperature under load<sep>([deg.]
C.)<sep>120<sep>110<sep>60<sep>136<sep>230<sep>-<sep>-<sep>-<sep>-
<tb><sep>PPE (Xyron (registered trade mark) 500H, produced by Asahi Kasei

Corporation), POM (Tenac (registered trade mark) C4520, produced by Asahi Kasei Corporation), PBT (Traycon (registered trade mark) 1401-X34, produced by Toray Industries, Ltd.), PC (Iupilon (registered trade mark) S2000, produced by MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION), PPS (Ryton (registered trade mark) M2588,

<tb><sep>#produced by Toray Industries, Ltd.), PP (PM671A, produced by Montel SDK Sunrise Co., Ltd.), PS (HIPS: Stylon (registered trade mark) 470A, produced by M&A Styrene Co., Ltd.), Methacrylic resin (Delpet (registered trade mark) SR6500, produced by Asahi Kasei Corporation), PTT (CP-BR, produced by Shell Inc.)

Example 29

[0328] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of the acicular apatite obtained in Production Example a-1 suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen, and the temperature thereof was then raised from room temperature to 220[deg.] C. During this procedure, heating was continued for 1 hour while water was being discharged out of the system such that the pressure in the autoclave reaches 18 Kg/cm² but not beyond 18 Kg/cm² as calculated in terms of gauge pressure. Thereafter, when the inner temperature reached 270[deg.] C., the pressure was then reduced to the atmospheric pressure in 1 hour while water was being discharged out of the system. Thereafter, heating was suspended. The system was then airtightly sealed. The material was then allowed to cool to room temperature. The autoclave was then opened. About 1.5 Kg of the polymer was withdrawn, and then ground by a grinder. The polyamide resin composition thus obtained was then evaluated in the form of ground product and injection molded product. The results of the evaluations of the polyamide resin composition thus obtained are set forth in Table 9.

Example 30

[0329] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of the acicular apatite obtained in Production Example a-3 suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 29. The results of the evaluations are set forth in Table 9.

Example 31

[0330] In the present example, the synthesis of acicular apatite by production process a-3 was conducted, directly followed by the polymerization of polyamide.
[0331] Two 5 L autoclaves equipped with an agitator were disposed vertically adjacent to each other. The bottom of the upper autoclave (a) and the upper portion of the lower autoclave (b) were connected to each other through a pipe provided with a valve to prepare an apparatus by which the present example was then effected.
[0332] Firstly, in the autoclave (a), 49.8 g (0.498 mols) of calcium carbonate, 54.4 g (0.299 mols) of triethyl phosphate and 145.6 g (0.996 mols) of adipic acid were mixed with 2,000 ml of distilled water at a temperature of 23[deg.] C. to prepare an apatite raw material solution. Thereafter, the air in the autoclave (a) was thoroughly replaced by nitrogen with stirring at 250 rpm. The apatite raw material solution was then heated to 220[deg.] C. in airtightly sealed state. During this procedure, the pressure was 2.5

MPa. The apatite raw material solution was kept in this state for 4 hours. In this manner, a slurry containing the same acicular apatite as in production process a-3 was prepared.

[0333] On the other hand, in the autoclave (b) had been previously charged 115.7 g (0.996 mols) of hexamethylenediamine and an aqueous solution obtained by dissolving 869 g of an equimolecular solid salt of hexamethylenediamine with adipic acid in 869 ml of 50[deg.] C. distilled water as a polyamide raw material. The air in the autoclave (b) was then thoroughly replaced by nitrogen. Pressurized nitrogen was then supplied into the autoclave (b) to increase the pressure to 1.8 MPa. The material was then kept stirred at 250 rpm.

[0334] After the completion of hydrothermal synthesis of acicular apatite in the autoclave (a), stirring in the autoclave (a) was suspended. The valve at the connection with the autoclave (b) was slowly opened to move the suspension in the autoclave (a) to the autoclave (b). After the movement of the suspension, the inner temperature of the autoclave (b) was 150[deg.] C. The pressure in the autoclave (b) was then reduced to 1.8 MPa as calculated in terms of gauge pressure. Thereafter, the temperature was raised to 270[deg.] C. During this procedure, heating was continued for 1 hour while water was being discharged out of the system such that the pressure in the autoclave (b) does not exceed 18 Kg/cm² as calculated in terms of gauge pressure. Thereafter, the pressure in the autoclave (b) was reduced to the atmospheric pressure in about 1 hour. The polymer was then withdrawn from the bottom nozzle of the autoclave (b) in the form of strand, cooled with water, and then cut to obtain a pelletized material. The pelletized material thus obtained was dried in a stream of 80[deg.] C. nitrogen for 24 hours, and then molded to obtain a molded product. The results of measurement of physical properties of the molded product thus obtained are set forth in Table 9.

Example 32

[0335] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of the tabular apatite obtained in Production Example d-1 suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 29. The results of the evaluations are set forth in Table 9.

Example 33

[0336] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of the tabular apatite obtained in Production Example d-4 suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 29. The results of the evaluations are set forth in Table 9.

Example 34

[0337] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of the octacalcium phosphate obtained in Production Example c-1 suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 29. The results of the evaluations are set forth in Table 9.

Comparative Example 17

[0338] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water and 65.0 g of a hydroxyapatite HAP-200 (hexagonal prism crystal having an average diameter of 0.4 [mu]m and an average length of 2 [mu]m) produced by TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 24. The results of the evaluations are set forth in Table 9.

<tb><sep><sep>TABLE 9

<tb><sep><sep><sep>Compara-

<tb><sep><sep><sep>tive Ex-

<tb><sep><sep><sep>Example Nos.<sep>ample No.

<tb><sep><sep>Unit<sep>29<sep>30<sep>31<sep>32<sep>33<sep>34<sep>17

<tb><sep>1. Resin material<sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep>

<tb><sep>1)

Kind<sep><sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts

by<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100

<tb><sep><sep>weight

<tb><sep>2. Additive inorganic material

<tb><sep>1) Kind<sep><sep>a-1<sep>a-3<sep>a-3<sep>d-1<sep>d-4<sep>c-1<sep>*1

<tb><sep>2) Added amount (based on 100 parts by weight of resin)<sep>Parts

by<sep>4.3<sep>4.3<sep>4.6<sep>4.3<sep>4.3<sep>4.3<sep>4.3

<tb><sep><sep>weight

<tb><sep>3) Average diameter or thickness

(d)<sep>nm<sep>30<sep>25<sep>25<sep>35<sep>44<sep>35<sep>200

<tb><sep>4) Average aspect ratio

(L/d)<sep><sep>15<sep>24<sep>24<sep>32<sep>30<sep>33<sep>5

<tb><sep>3. Characteristics of resin composition

<tb><sep>Number-average molecular weight (Mn) of

resin<sep><sep>13,500<sep>13,000<sep>13,100<sep>12,700<sep>13,700<sep>12,500<sep>13,000

<tb><sep>Apatite content (based on 100 parts by weight of resin)<sep>parts

by<sep>5<sep>5<sep>5<sep>5<sep>5<sep>5<sep>5

<tb><sep><sep>weight

<tb><sep>Average diameter or thickness (d) of apatite in

resin<sep>nm<sep>30<sep>25<sep>25<sep>34<sep>42<sep>31<sep>395

<tb><sep>Average aspect ratio (L/d) of apatite in

resin<sep><sep>15<sep>24<sep>24<sep>30<sep>29<sep>29<sep>5

<tb><sep>1) Flexural

modulus<sep>GPa<sep>3.45<sep>3.50<sep>3.55<sep>3.63<sep>3.62<sep>3.60<sep>3.40

<tb><sep>2) Flexural

strength<sep>MPa<sep>132<sep>136<sep>137<sep>136<sep>137<sep>138<sep>130

<tb><sep>3) Tensile

strength<sep>MPa<sep>88<sep>90<sep>92<sep>85<sep>88<sep>92<sep>65

<tb><sep>4) Tensile

elongation<sep>%<sep>18<sep>17<sep>17<sep>14<sep>16<sep>17<sep>8
<tb><sep>5) Notched
Izod<sep>(J/m)<sep>55<sep>54<sep>55<sep>50<sep>55<sep>55<sep>35
<tb><sep>6) Deflection temperature under load (1.82 MPa)<sep>([deg.]
C.)<sep>95<sep>94<sep>95<sep>95<sep>95<sep>95<sep>85
<tb><sep>7) External surface appearance (60[deg.]
gloss)<sep><sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>75
<tb><sep>8) Linear expansion coefficient: direction of injection flow<sep>(* 10<-
5>)<sep>5.5<sep>5.2<sep>5.0<sep>5.2<sep>5.1<sep>5.1<sep>7.8
<tb><sep>9) Reworkability: retention of tensile
strength<sep>%<sep>97<sep>98<sep>98<sep>90<sep>89<sep>90<sep>75
<tb><sep>*1: Product of TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

Example 35

[0339] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 85.7 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10.8 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 5.6 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen, and the temperature thereof was then raised from room temperature to 220[deg.] C. During this procedure, heating was continued for 1 hour while water was being discharged out of the system such that the pressure in the autoclave reaches 18 Kg/cm² but not beyond 18 Kg/cm² as calculated in terms of gauge pressure. Thereafter, when the inner temperature reached 270[deg.] C., the pressure was then reduced to the atmospheric pressure in 1 hour while water was being discharged out of the system. Thereafter, heating was suspended. The system was then airtightly sealed. The material was then allowed to cool to room temperature. The autoclave was then opened. About 1.5 Kg of the polymer was withdrawn, and then ground by a grinder. The polyamide resin composition thus obtained was then evaluated in the form of ground product and injection molded product. The results of the evaluations of the polyamide resin composition thus obtained are set forth in Tables 10 and 11.

Example 36

[0340] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 84.8 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 8.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 18.9 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 6.3 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 37

[0341] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 171.2 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 14.7 g of magnesium phosphate

dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 21.6 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 11.2 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 38

[0342] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 85.7 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10.8 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 5.6 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen. The mixture was heated to 80[deg.] C. where it was then thoroughly stirred for 0.5 hours. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 39

[0343] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 85.7 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10.8 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 5.6 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen. The mixture was heated to 150[deg.] C. where it was then thoroughly stirred for 1 hour. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 40

[0344] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 75.0 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 6.8 g of iron chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 5.3 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water and 4.5 g of calcium fluoride (CaF_2) were charged in a 5 L autoclave. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen. The mixture was heated to 150[deg.] C. where it was then thoroughly stirred for 1 hour. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 41

[0345] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 75.0 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.7 g of copper bromide (CuBr_2), 5.3 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water and 4.5 g of calcium fluoride (CaF_2) were charged in a 5 L autoclave. The air in the autoclave was thoroughly replaced by nitrogen. The mixture was heated to 150[deg.] C. where it was then thoroughly stirred for 1 hour. The subsequent procedure was then

conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 42

[0346] 1.05 Kg of an equimolecular solid salt of hexamethylenediamine with adipic acid, 1.5 Kg of purified water, 85.7 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10.8 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 5.6 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Example 43

[0347] 1.2 Kg of an equimolecular solid salt of hexamethylenediamine with adipic acid, 0.12 Kg of [epsilon]-caprolactam, 1.5 Kg of purified water, 85.7 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 7.4 g of magnesium phosphate dibasic trihydrate ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10.8 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water, 5.6 g of calcium fluoride (CaF_2), and 5.7 g of hexamethylenediamine as a part of raw material for adjusting the molecular weight were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

Comparative Example 18

[0348] 1.5 Kg of an equimolecular solid salt of adipic acid with hexamethylenediamine, 1.5 Kg of purified water, 75.0 g of calcium monohydrogenphosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and 29.0 g of calcium carbonate (CaCO_3) suspended in 200 g of purified water were charged in a 5 L autoclave in which they were then thoroughly stirred. The subsequent procedure was then conducted in the same manner as in Example 35. The results of the evaluations are set forth in Tables 10 and 11.

<tb><sep><sep>TABLE 10

<tb><sep><sep>Example Nos.

<tb><sep><sep>Unit<sep>35<sep>36<sep>37<sep>38<sep>39

<tb><sep>1. Composition of raw

<tb><sep>material solution

<tb><sep>1) Apatite material<sep><sep>a) CaHPO_4 .<sep>a) CaHPO_4 .<sep>a) CaHPO_4 .<sep>a) CaHPO_4 .<sep>a) CaHPO_4 .

<tb><sep><sep><sep>2H₂O<sep>2H₂O<sep>2H₂O<sep>2H₂O<sep>2H₂O

<tb><sep><sep><sep>b) CaCO_3 <sep>b) CaCO_3 <sep>b) CaCO_3 <sep>b)

CaCO_3 <sep>b) CaCO_3

<tb><sep><sep><sep>c) CaF_2 <sep>c) CaF_2 <sep>c) CaF_2 <sep>c) CaF_2 <sep>c) CaF_2

<tb><sep><sep><sep>d) MgHPO_4 .<sep>d) MgHPO_4 .<sep>d) MgHPO_4 .<sep>d) MgHPO_4 .<sep>d) MgHPO_4 .

<tb><sep><sep><sep>3H₂O<sep>3H₂O<sep>3H₂O<sep>3H₂O<sep>3H₂O

<tb><sep>2) Added amount<sep>Parts by<sep>a) 5.71<sep>a) 5.65<sep>a)

11.4<sep>a) 5.71<sep>a) 5.71

<tb><sep>(based 100 parts by<sep>weight<sep>b) 0.72<sep>b) 1.26<sep>b)

1.44<sep>b) 0.72<sep>b) 0.72
 <tb><sep>weight of resin<sep><sep>c) 0.37<sep>c) 0.42<sep>c) 0.74<sep>c)
 0.37<sep>c) 0.37
 <tb><sep>material)<sep><sep>d) 0.49<sep>d) 0.56<sep>d) 0.98<sep>d) 0.49<sep>d)
 0.49
 <tb><sep>(Ca + X)/P of
 raw<sep>Molar<sep>1.33<sep>1.50<sep>1.33<sep>1.33<sep>1.33
 <tb><sep>material (X is metal<sep>ratio
 <tb><sep>other than calcium)
 <tb><sep>Ca/X of raw
 material<sep>Molar<sep>16.0<sep>16.0<sep>16.0<sep>16.0<sep>16.0
 <tb><sep>(X is metal other<sep>ratio
 <tb><sep>than calcium)
 <tb><sep>2. Resin material
 <tb><sep>1) Kind<sep><sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66
 <tb><sep>2) Added amount<sep><sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100
 <tb><sep><sep>Example Nos.<sep>Comparative
 <tb><sep><sep>40<sep>41<sep>42<sep>43<sep>Example 18
 <tb><sep>1. Composition of raw
 <tb><sep>material solution
 <tb><sep>1) Apatite material<sep>a) CaHPO4.<sep>a) CaHPO4.<sep>a)
 CaHPO4.<sep>a) CaHPO4.<sep>a) CaHPO4.
 <tb><sep><sep>2H2O<sep>2H2O<sep>2H2O<sep>2H2O<sep>2H2O
 <tb><sep><sep>b) CaCO3<sep>b) CaCO3<sep>b) CaCO3<sep>b) CaCO3<sep>b)
 CaCO3
 <tb><sep><sep>c) CaF2<sep>c) CaF2<sep>c) CaF2<sep>c) CaF2
 <tb><sep><sep>d) FeCl2.<sep>d) CuBr<sep>d) MgHPO4.<sep>d) MgHPO4.
 <tb><sep><sep>4H2O<sep><sep>3H2O<sep>3H2O
 <tb><sep>2) Added amount<sep>a) 5.00<sep>a) 5.00<sep>a) 5.71<sep>a)
 5.71<sep>a) 5.00
 <tb><sep>(based 100 parts by<sep>b) 0.35<sep>b) 0.35<sep>b) 0.72<sep>b)
 0.72<sep>b) 1.93
 <tb><sep>weight of resin<sep>c) 0.30<sep>c) 0.30<sep>c) 0.37<sep>c) 0.37
 <tb><sep>material)<sep>d) 0.45<sep>d) 0.51<sep>d) 0.49<sep>d) 0.49
 <tb><sep>(Ca + X)/P of raw<sep>1.33<sep>1.33<sep>1.33<sep>1.33<sep>1.67
 <tb><sep>material (X is metal
 <tb><sep>other than calcium)
 <tb><sep>Ca/X of raw material<sep>16.0<sep>16.0<sep>16.0<sep>16.0<sep>-
 <tb><sep>(X is metal other
 <tb><sep>than calcium)
 <tb><sep>2. Resin material
 <tb><sep>1)
 Kind<sep>PA66<sep>PA66<sep>PA66/PA61<sep>PA66/PA6<sep>PA66
 <tb><sep>2) Added amount<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100<sep>100
 [0349]
 <tb><sep><sep>TABLE 11
 <tb><sep><sep><sep>Comp.
 <tb><sep><sep><sep>Example
 <tb><sep><sep>Example Nos.<sep>No.
 <tb><sep><sep>Unit<sep>35<sep>36<sep>37<sep>38<sep>39<sep>40<sep>41<sep>

>42<sep>43<sep>18
 <tb><sep>3. Characteristics
 of<sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep><sep>
 <tb><sep>resin composition
 <tb><sep>Number-
 average<sep><sep>13,700<sep>14,100<sep>13,300<sep>14,500<sep>14,500<sep>1
 2,100<sep>11,900<sep>12,500<sep>13,000<sep>14,900
 <tb><sep>molecular
 <tb><sep>weight (Mn) of resin
 <tb><sep>Apatite content<sep>Parts
 by<sep>5.5<sep>5.4<sep>10.4<sep>5.5<sep>5.5<sep>5.5<sep>5.4<sep>5.3<sep>5.4
 <sep>5.1
 <tb><sep>(based on 100 parts<sep>weight
 <tb><sep>by weight of resin)
 <tb><sep>Characteristics of
 <tb><sep>particulate apatite
 <tb><sep>Average diameter
 or<sep>nm<sep>20<sep>50<sep>24<sep>17<sep>14<sep>22<sep>20<sep>23<sep>
 21<sep>55
 <tb><sep>thickness (d)
 <tb><sep>of apatite in resin
 <tb><sep>Average
 aspect<sep><sep>16<sep>11<sep>15<sep>17<sep>18<sep>13<sep>14<sep>13<sep>
 >15<sep>1.5
 <tb><sep>ratio (L/d)
 <tb><sep>of apatite in resin
 <tb><sep>(Ca +
 X)/P<sep>Molar<sep>1.60<sep>1.63<sep>1.57<sep>1.63<sep>1.64<sep>1.59<sep>
 1.61<sep>1.63<sep>1.61<sep>1.67
 <tb><sep>(in which X is metal<sep>ratio
 <tb><sep>other than calcium)
 <tb><sep>1) Flexural
 modulus<sep>GPa<sep>3.73<sep>3.63<sep>4.45<sep>3.73<sep>3.75<sep>3.50<sep>
 >3.46<sep>3.65<sep>3.6<sep>3.30
 <tb><sep>2) Flexural
 strength<sep>MPa<sep>140<sep>135<sep>165<sep>142<sep>145<sep>135<sep>13
 3<sep>133<sep>134<sep>125
 <tb><sep>3) Tensile
 strength<sep>MPa<sep>88<sep>86<sep>93<sep>90<sep>93<sep>90<sep>90<sep>9
 0<sep>90<sep>83
 <tb><sep>4)
 Tensile<sep>%<sep>19<sep>16<sep>15<sep>16<sep>16<sep>15<sep>15<sep>12<s
 ep>19<sep>18
 <tb><sep>elongation
 <tb><sep>5) Notched
 Izod<sep>(J/m)<sep>54<sep>51<sep>55<sep>55<sep>55<sep>50<sep>50<sep>45<
 sep>55<sep>50
 <tb><sep>6) Deflection<sep>([deg.]
 C.)<sep>95<sep>90<sep>130<sep>95<sep>96<sep>89<sep>88<sep>90<sep>89<sep>
 >85

<tb><sep>temperature under
 <tb><sep>load (1.82 MPa)
 <tb><sep>7) External
 surface<sep><sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>90<sep>95<sep>
 >95<sep>90
 <tb><sep>appearance
 <tb><sep>(60[deg.] gloss)
 <tb><sep>8) Linear expansion<sep>(* 10<-
 5>)<sep>5.8<sep>6.1<sep>5.0<sep>5.8<sep>5.7<sep>6.0<sep>6.2<sep>6.0<sep>6.2
 <sep>7.5
 <tb><sep>coefficient: direction
 <tb><sep>of injection flow
 <tb><sep>9)
 Reworkability:<sep>%<sep>97<sep>96<sep>95<sep>97<sep>97<sep>95<sep>95<se
 p>95<sep>96<sep>97
 <tb><sep>retention
 <tb><sep>of tensile strength

Example 44

[0350] Production of Polyphenylene Ether to be Used:

[0351] In a 10 L reaction bath having an oxygen blowing port at the bottom thereof and a temperature-controlling jacket were charged 7.67 kg of toluene, 2.19 kg of 2,6-dimethylphenol, 2.8 g of copper oxide, 10.8 g of a 47 wt-% aqueous solution of hydrogen bromide, 84 g of butyl dimethylamine, 33 g of dibutylamine and 7 g of di-*tert*-butylethylenediamine. With the temperature controlled to 40[deg.] C., the mixture was then bubbled with oxygen with stirring to initiate polymerization. After 2 hours, the polymer solution which had become viscous was withdrawn, added dropwise to methanol to undergo recrystallization, and then filtered. The resulting solid material was washed with methanol, withdrawn by filtration, and then dried in vacuo at 140[deg.] C. for 2 hours to obtain a polyphenylene ether in the form of white powder. This powder exhibited a reduced viscosity of 0.52 as determined at 30[deg.] C. in chloroform solution (0.5 g/dl)

[0352] Production of Polyamide/polyphenylene Ether Alloy Product:

[0353] 30 parts by weight of the polyphenylene ether thus synthesized, 0.15 parts by weight of maleic anhydride (Crystal MAN (produced by NOF CORPORATION), hereinafter abbreviated as "MAH") as a compatibilizer and 7 parts by weight of a hydrogenated styrene-butadiene copolymer (Kraton (registered trade mark)(produced by Shell Inc.), hereinafter abbreviated as "HTR") as an impact-resistant reinforcement were supplied into a co-rotating twin-screw extruder having a supply port upstream and downstream (ZSK-40: produced by Werner & Pfleiderer Corp.: Germany) with its cylinder temperature adjusted to a range of from 280[deg.] C. to 320[deg.] C. at the upstream supply port. At the same time, 64 parts by weight of the polyamide obtained in Example 36 were supplied into the co-rotating twin-screw extruder at the downstream supply port. These materials were subjected to melt kneading at a screw rotary speed of 300 rpm to obtain a resin composition. The results of the evaluations are set forth in Table 12.

[0354] The evaluation of coating was conducted in the following manner.

[0355] The resin composition thus obtained was subjected to injection molding for an injection time of 17 seconds and a cooling time of 20 seconds with the mold temperature of the molding machine (FN3000, produced by Nissei Plastic Industrial

Co., Ltd.) to obtain a tabular molded product having a length of 90 mm, a width of 60 mm and a thickness of 3 mm to be evaluated for coating.

[0356] The coating on the tabular molded product was conducted according to the method described in JP-A-60-65035. In some detail, an epoxy-based coating compound diluted with a dedicated thinner was applied to the tabular molded product by a spray gun. The tabular molded product thus coated was allowed to stand at room temperature for 30 minutes, and then subjected to heat curing at 150[deg.] C. for 30 minutes.

[0357] For the evaluation of coat adhesion, the aforementioned coated tabular molded product was subjected to 1 mm square grid test according to JIS K5400-1979. The number of grids left unpeeled per 100 grids was then determined. For the evaluation of external appearance of coat, the external appearance of surface of coat was visually observed. The results of judgment are represented as follows.

[0358] A: Good external appearance;

[0359] B: Partly poor external appearance;

[0360] C: Much poor external appearance

[0361] The results of the evaluations are set forth in Table 12.

Comparative Example 19

[0362] The procedure of Example 44 was followed except that as the polyamide there was used a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation). The results of the evaluations are set forth in Table 12.

[0363] In the case where an unreinforced polyamide 66 is merely alloyed with a polyphenylene ether as in the present comparative example, the resulting product exhibits an excellent impact resistance but a low dimensional stability and hence a great dimensional change after molding, e.g., when molded into a large-sized product such as automobile exterior plate, occasionally causing troubles during the step of assembly of automobile body. Further, the resin composition of the present comparative example has a poor coat adhesion and thus needs to be subjected to some surface treatment that adds to cost.

Comparative Example 20

[0364] The procedure of Example 44 was followed except that as the polyamide there was used the polyamide prepared in Comparative Example 17. The results of the evaluations are set forth in Table 12.

[0365] In the case where a polyamide having apatite having an insufficient average aspect ratio and a great average diameter dispersed therein is alloyed with a polyphenylene ether as in the present comparative example, no sufficient enhancement or improvement can be made in strength, rigidity, dimensional stability, etc.

Comparative Example 21

[0366] Production of Polyamide to be Used:

[0367] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) were mixed with 5 parts by weight of a swelling fluoromica (MAE-100, produced by Coop Chemical Co., Ltd.). The mixture was then subjected to melt kneading using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a polyamide resin composition.

[0368] Production of Polyamide/polyphenylene Ether Alloy Product:

[0369] A polyamide/polyphenylene ether resin composition was obtained in the same manner as in Example 44 except that the aforementioned polyamide was used. The

results of the evaluations are set forth in Table 12.

[0370] In the case where a polyamide having a conventional inorganic filler dispersed therein is alloyed with a polyphenylene ether as in the present comparative example, the resulting resin composition exhibits an improved strength and rigidity and a slightly improved dimensional stability but a drastically deteriorated impact resistance and hence some brittleness particularly when used as a part related to automobile, occasionally causing troubles.

<tb><sep>TABLE 12

<tb><sep><sep><sep><sep>Comparative<sep>Comparative<sep>Comparative

<tb><sep>Characteristics of resin<sep>Unit<sep>Example 44<sep>Example

19<sep>Example 20<sep>Example 21

<tb><sep>Amount of filler based on 100 parts by weight of total<sep>Parts

by<sep>3.2<sep>0<sep>3.2<sep>2.0

<tb><sep>amount of resin<sep>weight

<tb><sep>Average diameter or thickness (d) of filler in resin<sep>nm<sep>20<sep>-

<sep>400<sep>1

<tb><sep>Average aspect ratio (L/d) of filler in resin<sep><sep>16<sep>-

<sep>5<sep>1,000

<tb><sep>1) Flexural modulus<sep>GPa<sep>2.80<sep>2.52<sep>2.60<sep>3.00

<tb><sep>2) Flexural strength<sep>MPa<sep>95<sep>90<sep>90<sep>100

<tb><sep>3) Tensile strength<sep>MPa<sep>65<sep>64<sep>64<sep>65

<tb><sep>4) Tensile elongation<sep>%<sep>40<sep>34<sep>35<sep>4.6

<tb><sep>5) Notched Izod<sep>(J/m)<sep>190<sep>530<sep>180<sep>45

<tb><sep>6) Deflection temperature under load (1.82 MPa)<sep>([deg.]

C.)<sep>205<sep>205<sep>205<sep>196

<tb><sep>7) Linear expansion coefficient: direction of injection flow<sep>(* 10<-

5>)<sep>6.5<sep>8.2<sep>7.9<sep>7.4

<tb><sep>Coat adhesion (number of grids left

unpeeled)<sep>100/100<sep>97/100<sep>0/100<sep>0/100<sep>0/100

<tb><sep>External appearance of coat<sep><sep>A<sep>A<sep>B<sep>C

Example 45

[0371] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation), 10 parts by weight of the acicular apatite obtained in Production Example a-1 and 15 parts by weight of short glass fiber (JA416, produced by ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The acicular apatite and the short glass fiber were supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Example 46

[0372] A resin composition was obtained in the same manner as in Example 45 except that as the apatite to be added there was used the tabular apatite obtained in Production Example d-1. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Example 47

[0373] 100 parts by weight of the polyamide resin composition obtained in Example 6

having the tabular apatite obtained in Production Example d-1 melt-kneaded therein and 15 parts by weight of short glass fiber (JA416, produced by ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The short glass fiber was supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Example 48

[0374] 100 parts by weight of the polyamide 66/polyamide 6I synthesized in Example 14, 10 parts by weight of the tabular apatite obtained in Production Example d-1 and 50 parts by weight of short glass fiber (JA416, produced by ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The acicular apatite and the short glass fiber were supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Example 49

[0375] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation), 10 parts by weight of the acicular apatite obtained in Production Example a-1 and 25 parts by weight of a maleic anhydride-modified rubber component (Tuftec (registered trade mark) M1943, produced by Asahi Kasei Corporation) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The acicular apatite and the rubber component were supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Example 50

[0376] 100 parts by weight of the polyamide resin composition obtained in Example 6 having the acicular apatite obtained in Production Example a-1 melt-kneaded therein and 25 parts by weight of a maleic anhydride-modified rubber component (Tuftec (registered trade mark) M1943, produced by Asahi Kasei Corporation) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The rubber component was supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition thus obtained are set forth in Table 13.

Comparative Example 22

[0377] 100 parts by weight of a polyamide 66 (Leona (registered trade mark) 1300, produced by Asahi Kasei Corporation) and 15 parts by weight of short glass fiber (JA416, produced by ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) were subjected to melt kneading at a cylinder temperature of 290[deg.] C., a rotary speed of 250 rpm and a rate of 40 Kg/h using a twin-screw extruder (TEM35, produced by TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) to obtain a resin composition. The short glass fiber was supplied through a side feeder. The results of the evaluations of the resin composition

elongation<sep>%<sep>2.5<sep>2.5<sep>2.5<sep>2.0<sep>20<sep>30<sep>2.5<sep>30
 <tb><sep>5) Notched
 Izod<sep>(J/m)<sep>50<sep>50<sep>50<sep>130<sep>260<sep>265<sep>49<sep>245
 <tb><sep>7) External surface appearance (60[deg.]
 gloss)<sep><sep>75<sep>87<sep>85<sep>80<sep>80<sep>83<sep>70<sep>75

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Claims of corresponding document: **US2004034141**

1. An apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, wherein said apatite is present in said resin composition thus obtained in a particulate form having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).
2. The apatite-reinforced resin composition according to claim 1, wherein the resin is at least one thermoplastic resin selected from the group consisting of polyamide resin, polyphenylene ether resin, polyoxymethylene resin, aliphatic polyester resin, aromatic polyester resin, aromatic polycarbonate resin, polyphenylene sulfide resin, polyolefin resin, styrene resin, acryl resin and rubber.
3. The apatite-reinforced resin composition according to claim 1 or 2, wherein the molar ratio (Ca+X)/P of phosphorus (P) and calcium (Ca) plus metals (X) other than calcium, constituting said apatite present in said resin composition is from 1.20 to 1.80.
4. The apatite-reinforced resin composition according to claim 3, wherein the molar ratio Ca/(Ca+X) of calcium (Ca) plus metals (X) other calcium and calcium (Ca), constituting said apatite present in said resin composition is from 0.70 to 1.00 and the molar ratio (Ca+X)/F of fluorine (F) and calcium (Ca) plus metals (X) other calcium, constituting said apatite present in said resin composition is from 5.0 to 1,000.
5. The apatite-reinforced resin composition according to claim 4, wherein the apatite is obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis at 120[deg.] C. or higher under pressure.
6. The apatite-reinforced resin composition according to claim 4, wherein the apatite is obtained by mixing a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent

comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis.

7. The apatite-reinforced resin composition according to claim 3, wherein the molar ratio $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{X})$ of calcium (Ca) plus metals (X) other than calcium and calcium (Ca), constituting said apatite present in said resin composition is from 0.80 to 1.00.

8. The apatite-reinforced resin composition according to claim 7, wherein the apatite is obtained by subjecting octacalcium phosphate to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.

9. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, which process comprises mixing a resin with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d).

10. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition comprising a resin and apatite, which process comprises mixing a resin raw material with apatite having an average diameter or average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average diameter or average thickness (d), and then subjecting the mixture to polymerization.

11. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to claim 9 or 10, wherein the apatite to be mixed is obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis at 120[deg.] C. or higher under pressure.

12. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to claim 9 or 10, wherein the apatite to be mixed is obtained by mixing a raw material comprising (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents to prepare a raw material solution, and then subjecting said raw material solution to hydrothermal synthesis.

13. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to claim 9 or 10, wherein the apatite to be mixed is obtained by subjecting octacalcium phosphate to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.

14. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises mixing a resin with a raw material solution obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater

than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then subjecting the mixture to heat treatment while the resin is in molten state.

15. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises subjecting a resin and a raw material solution obtained by mixing (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound, with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, to heat treatment while the resin is in molten state.

16. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises mixing a resin with octacalcium phosphate, and then subjecting the mixture to heat treatment at 40[deg.] C. to 400[deg.] C.

17. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises mixing a raw resin material with a raw material solution obtained by mixing (A) a calcium compound having a phosphorus to calcium molar ratio (P/Ca) of not greater than 0.1 and (B) a phosphoric acid or phosphorous acid ester compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then effecting polymerization of the resin and hydrothermal synthesis of apatite at the same time.

18. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises mixing a raw resin material with a raw material solution obtained by mixing (D) a mixture of either or both of a calcium phosphate compound and other phosphorus compounds and optionally a calcium compound (except calcium phosphate), (E) a metal compound comprising a metal other than calcium and (F) a fluorine compound with (C) water or a solvent comprising at least one selected from the group consisting of hydrophilic organic solvents, and then effecting polymerization of the resin and hydrothermal synthesis of apatite at the same time.

19. A process for the production of an apatite-reinforced resin composition of claim 1, which comprises mixing a raw resin material with octacalcium phosphate, and then effecting polymerization of the resin and synthesis of apatite at 40[deg.] C. to 400[deg.] C. at the same time.

20. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to claim 16, wherein the octacalcium phosphate has an average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average thickness (d).

21. The process for the production of an apatite-reinforced resin composition according to claim 19, wherein the octacalcium phosphate has an average thickness (d) of not greater than 100 nm and an average aspect ratio (L/d) of not smaller than 5 as defined by the ratio of the average length (L) to said average thickness (d).

Data supplied from the *esp@cenet* database – Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年4月25日 (25.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/33004 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08K 3/32

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08760

(22) 国際出願日: 2001年10月4日 (04.10.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-314931

2000年10月16日 (16.10.2000) JP
特願2001-098880 2001年3月30日 (30.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒巻政昭 (ARAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦

市福王台3-10-1 旭化成社宅513 Chiba (JP). 園部健矢 (SONOBE, Kenya) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台3-10-1 旭化成上総寮104 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: APATITE-REINFORCED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: アパタイト強化樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition which is high in strength, rigidity, and heat resistance, has excellent toughness, and is excellent in weld strength retention, dimensional properties, surface appearance, and reworkability. It hence has a balanced combination of physical properties. The resin composition comprises a resin and apatite, and is characterized in that the apatite present in the resin composition has such a particle shape that the average diameter or average thickness (d) is 100 nm or small and the ratio of the average length (L) to the average diameter or average thickness (d), i.e., average aspect ratio (L/d), is 5 or higher.

(57) 要約:

本発明の課題は、強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、表面外観、リワーク性に優れる物性的にバランスの取れた樹脂組成物を提供することである。

本発明は、樹脂および、アパタイトから成る樹脂組成物であって、得られた樹脂組成物中に存在する該アパタイトの粒子形状に関し、その平均径あるいは平均厚み (d) が100 nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み (d) と平均長さ (L) との比である平均アスペクト比 (L/d) が5以上である粒子形状で存在することを特徴とする樹脂組成物である。

WO 02/33004 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アパタイト強化樹脂組成物

<技術分野>

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、表面外観およびリワーク性に優れる、樹脂と微細かつ高いアスペクト比を有するアパタイトからなる樹脂組成物に関するものである。

<背景技術>

従来より、樹脂材料の特性を改良あるいは向上させることを目的として、樹脂に無機充填剤を配合することは広く行われている。例えばガラス繊維や炭素繊維などの無機繊維状充填材、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、ウォラストナイトなどの無機物粒子、あるいは雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母などの層状化合物などの各種無機充填材を樹脂に配合する方法が提案され、またこれらの材料のいくつかは、包装・容器などの汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野などの各種部品などに用いられている。

しかしながら、これらの従来技術によると、得られる成型体の強度や剛性がより向上する点では有効であるものの、ガラス繊維や炭素繊維など無機繊維状充填材を用いた場合には、製品の比重が増加したり、製品の表面外観や表面平滑性が低下したり、製品の靱性が低下したりする問題があった。また押出、成形時などに押出機や成形機のシリンダー、スクリー、金型などの摩耗が生じたり、近年の環境ニーズの高まりにより要求されているリサイクル、リワークによって無機繊維状充填剤の破損により、強度など物性が大きく低下し、再使用できないなどの問題があった。また、雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母などの層状化合物を用いた場合には、成型体のウエルド強度が著しく減少する問題があり、

産業用材料として用いることは困難な場合があった。

そのため、従来技術とは異なった様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、表面外観およびリワーク性に優れる、物性バランスのよい樹脂組成物が工業的に望まれていた。

上記課題を解決すべく、本発明者らはWO 2000-11088号で開示されているように、ポリアミド樹脂と微細なアパタイトからなる樹脂組成物を提案し、靱性を損なうことなく、剛性、強度を向上させたポリアミドを見出した。しかしながら本発明者らの検討の結果、微細なアパタイトの形状が球状であるために、自動車部品、電子電機部品、工業機械部品などの各種部品への応用においては強度、剛性が十分でないということがわかった。

一方、樹脂とアパタイトからなる組成物としては、特開2000-119495に、ポリエステル樹脂と平均一次粒径が5から200nm、平均二次粒径が0.1から10 μ mであり、かつ二次粒径の相対標準偏差が0.95以下のヒドロキシアパタイトから成るポリエステル組成物が開示されている。さらに、特開昭63-132810に、高分子樹脂と平均繊維径が5から20 μ m、平均繊維長が100 μ mから5mmの繊維状ヒドロキシアパタイトから成る組成物が開示されている。ここで、教示されたアパタイトの特徴は、前者は微細ではあるが、アパタイトの平均アスペクト比に関する記述がなく、また後者は高いアスペクト比を有するが、平均径が大きいといえる。

このような組成物に関して、本発明者らの検討によると、工業的な部品に応用可能なほど、強度、剛性、耐熱性が十分でなく、また靱性、ウエルド強度保持率、表面外観、リワーク性を含めたバランスに偏りがあることがわかった。

ところで、微細で高いアスペクト比を有する針状化したアパタイトに関しては、吉村昌弘らにより、日本化学会誌、1991, (10)、p.1402から1407で開示されている方法、すなわち、低結晶性アパタイトにエチレンジアミン四酢酸などの添加物を加えて、水熱合成する方法が開示されているが、本発明者らの検討によると、その収率が著しく低く、工業的に用いることは困難である。

そのため、従来の技術では、樹脂および、微細で高いアスペクト比を有するアパタイトから成る樹脂組成物は知られておらず、その特性についても未知であった。

本発明の目的は、上記の問題点を解決しうる強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、表面外観、リワーク性に優れる、樹脂および、アパタイトから成る樹脂組成物であって、得られた該樹脂組成物中に存在する該アパタイトの粒子形状に関し、その平均径あるいは平均厚み（ d ）が 100 nm 以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が 5 以上である粒子形状で存在することを特徴とする樹脂組成物を提供することにある。

<発明の開示>

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂と特定の形状、大きさをもつアパタイトからなる樹脂組成物により上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

1. 樹脂およびアパタイトから成る樹脂組成物であって、得られた該樹脂組成物中に存在する該アパタイトが、その平均径あるいは平均厚み（ d ）が 100 nm 以下、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が 5 以上の粒子形状で該樹脂組成物中に存在することを特徴とするアパタイト強化樹脂組成物。
2. 樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ゴムのいずれかから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂であることを特徴とする上記 1 に記載のアパタイト強化樹脂組成物。
3. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するリン（ P ）と、カルシウム（ Ca ）およびカルシウム以外の金属（ X ）のモル比（ $Ca + X$ ）/ P が 1.

20～1.80であることを特徴とする上記1又は2に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

4. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するカルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とカルシウム (Ca) のモル比 $Ca / (Ca + X)$ が0.70～1.00であり、かつフッ素 (F) とカルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) のモル比 $(Ca + X) / F$ が5.0～1000であることを特徴とする上記3に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

5. アパタイトが、(A) リンとカルシウムとのモル比 P / Ca が0.1以下のカルシウム化合物および(B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を、(C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合して原料液とし、該原料液を120℃以上かつ加圧の条件下で水熱合成することによって得られることを特徴とする上記4に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

6. アパタイトが、(D) リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物 (リン酸カルシウムを除く) からなる混合物、(E) カルシウム以外の金属化合物及び(F) フッ素化合物からなる原料を(C)水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合して原料液とし、該原料液を水熱合成することによって得られることを特徴とする上記4に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

7. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するカルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とカルシウム (Ca) のモル比 $Ca / (Ca + X)$ が0.80～1.00であることを特徴とする上記3に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

8. アパタイトが、リン酸八カルシウム化合物を40℃～400℃で加熱処理して得られることを特徴とする上記7に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

9. 樹脂と、平均径あるいは平均厚み (d) が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み (d) と平均長さ (L) との比である平均アスペクト比 (L / d) が5以上であるアパタイトとを配合して得られることを特徴とする樹脂およびアパタイトから成るアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

10. 樹脂原料と、平均径あるいは平均厚み (d) が 100 nm 以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み (d) と平均長さ (L) との比である平均アスペクト比 (L/d) が 5 以上であるアパタイトとを配合し、重合して得られることを特徴とする樹脂およびアパタイトから成るアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

11. 配合するアパタイトが、(A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が 0.1 以下のカルシウム化合物および (B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を、(C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒に混合して原料液とし、該原料液を 120℃ 以上かつ加圧の条件下で水熱合成することによって得られることを特徴とする上記 9 又は 10 に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

12. 配合するアパタイトが、(D) リン酸カルシウム化合物及びそれ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物 (リン酸カルシウムを除く) からなる混合物、(E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物からなる原料を (C) 水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒と混合し、水熱合成することによって得られることを特徴とする上記 9 又は 10 に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

13. 配合するアパタイトが、リン酸八カルシウム化合物を 40℃～400℃で加熱処理して得られることを特徴とする上記 9 又は 10 に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

14. 樹脂と、(A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が 0.1 以下のカルシウム化合物および (B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を (C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂が溶融した状態で加熱処理することによって得られることを特徴とする上記 1 に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

15. 樹脂と、(D) リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物 (リン酸カルシウムを除く) からなる混合物、(E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物からなる原料を

(C)水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合した原料液とを、樹脂が溶融した状態で加熱処理することによって得られることを特徴とする上記1に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

16. 樹脂とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で加熱処理して得られることを特徴とする上記1に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

17. 樹脂原料と、(A)リンとカルシウムとのモル比(P/Ca)が0.1以下のカルシウム化合物および(B)リン酸または亜リン酸のエステル化合物を(C)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂の重合とアパタイトの水熱合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする上記1に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

18. 樹脂原料と、(D)リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物(リン酸カルシウムを除く)からなる混合物、(E)カルシウム以外の金属化合物、(F)フッ素化合物を(C)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂の重合とアパタイトの合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする上記1に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

19. 樹脂原料とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で樹脂の重合とアパタイトの合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする上記1に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

20. リン酸八カルシウムが、平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であることを特徴とする上記16に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

21. リン酸八カルシウムが、平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であることを特徴とする上記19に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、樹脂および、アパタイトから成る樹脂組成物であって、得られた該樹脂組成物中に存在する該アパタイトの粒子形状に関し、その平均径あるいは平均厚み（ d ）が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が5以上である粒子形状で存在することを特徴とする樹脂組成物に係わる。

本発明で好ましく用いられる樹脂は特に制限されないが、熱可塑性樹脂又はゴム、熱硬化性樹脂を好ましい樹脂として挙げる事ができる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、アラミド、ポリイミド等の縮合樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等のポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含ハロゲンビニル化合物樹脂、ゴム等を挙げる事ができる。また、脂肪族ポリエステル樹脂としては、生分解性高分子として知られるポリ乳酸や、ポリグリコール酸なども含まれる。

これらの他に、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化樹脂等も用いることができる。これら樹脂は、1種でもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、これら樹脂の中でも、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂及びゴムから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂が、より好ましく用いられる。

アパタイトは人体の骨の成分としても知られる、カルシウムとリンからなる化

合物であり、一般に、カルシウム及び／又はリン原子が理論量を超えて存在したり、逆に不足して存在することが知られている。そのため、アパタイトの形状は、球状、六角柱状、針状、板状等種々の形状を取ることができる。本発明では、樹脂の補強効果が著しい、平均径または平均厚みが100nm以下でありかつ平均アスペクト比が5以上であるアパタイト、すなわち、針状もしくは板状のアパタイトと樹脂とからなる樹脂組成物である。

本発明において、針状のアパタイトとは、その形状が針状、円柱状、六角柱状などの形状をしているものであり、平均径が100nm以下でありかつ平均アスペクト比が5以上のものであれば特に限定されない。また板状のアパタイトは、その形状が板状、円盤状、短冊状、層状などの形状をしているものであり、平均厚みが100nm以下でありかつ平均アスペクト比が5以上のものであれば特に限定されない。ここで本発明では、アパタイト形状の中で最も長い軸（長辺）の長さを「長さL」、それと対応する最も短い軸の長さを、針状である場合は「径d」、板状である場合は「厚みd」と定義して用いる。

本発明では、平均長さ、平均径、平均厚み、および平均アスペクト比は、単位体積中に長さ L_i 、径または厚み d_i のアパタイト粒子が N_i 個存在するとき、

$$\text{平均長さ } L = \sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i$$

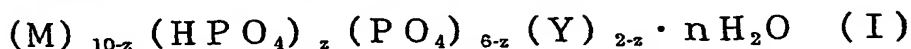
$$\text{平均径または平均厚み } d = \sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i$$

$$\text{平均アスペクト比 } L/d = (\sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (\sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i)$$

と定義することができる。

以下、本発明で用いられる針状または板状アパタイトについて、詳しく説明する。

一般にアパタイトは下記一般式(I)で示される。



式中、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq n \leq 16$ であり、(M)は金属元素、(Y)は陰イオン又は陰イオン化合物である。

上記金属元素(M)は結晶の安定性の観点からカルシウム(Ca)が好ましい

が、カルシウムと、元素周期律表の 1、2（カルシウムを除く）、3、4、5、6、7、8、11、12、13 族元素及びスズ、鉛等のカルシウム以外の金属元素（X）との混合物であってもよい。中でも、カルシウム以外の金属元素としては、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ニッケル、アルミニウム、銅、鉄、又はこれらの 2 種以上からなる混合物であることが特に好ましい。

上記（Y）で示される陰イオン又は陰イオン化合物としては、水酸イオン（OH⁻）、フッ素イオン（F⁻）、塩素イオン（Cl⁻）等を挙げることができる。これら陰イオン元素又は陰イオン化合物は 1 種であっても、2 種以上であってもよい。また、前記一般式中のリン酸水素イオン（HPO₄²⁻）、リン酸イオン（PO₄³⁻）、又は（Y）の一部が炭酸イオン（CO₃²⁻）に置換した炭酸含有アパタイトであってもよい。

本発明で用いられるアパタイトは上記一般式で表される組成である平均径あるいは平均厚み（d）が 100 nm 以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み（d）と平均長さ（L）との比である平均アスペクト比（L/d）が 5 以上である針状もしくは板状のアパタイトであるが、金属（M）とリン（P）の理論量比、すなわち（Ca + X）/P、（ただし、X はカルシウム以外の金属）が 1.67 からはずれた金属またはリン欠陥型のアパタイトであってもよい。また、より微細で高アスペクト比のアパタイトであるためには、（Ca + X）/P は、好ましくは 1.20～1.80、より好ましくは 1.25～1.75、最も好ましくは 1.30～1.70 である。

さらに、本発明で用いられるアパタイトの形状が針状である場合には、金属元素（M）の中のカルシウムの割合、すなわち、カルシウム（Ca）およびカルシウム以外の金属（X）とカルシウム（Ca）のモル比 Ca /（Ca + X）は、好ましくは 0.70 から 1.00 であり、さらに好ましくは 0.75 から 0.98 であり、もっとも好ましくは 0.80 から 0.95 である。また、上記式中（Y）にはフッ素イオンが含まれていることが好ましい。この場合、フッ素（F）とカルシウム（Ca）およびカルシウム以外の金属（X）のモル比（Ca + X）/F が好ましくは 5.0 から 1000 であり、さらに好ましくは 5.0 から 100 で

あり、もっとも好ましくは5.0から50である。上記範囲をはずれると、より微細で高アスペクト比の針状のアパタイトとなりにくい傾向にある。

さらに、本発明で用いられるアパタイトの形状が板状である場合には、カルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とカルシウム (Ca) のモル比 $Ca / (Ca + X)$ は、好ましくは0.80から1.00であり、さらに好ましくは0.90から1.00であり、もっとも好ましくは0.95から1.00である。上記範囲をはずれると、より微細で高アスペクト比の板状のアパタイトとなりにくい傾向にある。

本発明で用いられるアパタイト中のカルシウム等の金属元素やリンの定量は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析を用いて行うことができる。

より具体的には、金属元素としてカルシウムの場合につき説明すると、本発明の樹脂組成物0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mL及び純水5mLを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mLとし、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により、波長317.933nmにて定量する。他の金属元素については、特性波長を選択することにより、同様な方法で定量できる。

リンの定量は、本発明の樹脂組成物0.5gを秤量し濃硫酸を20mL加え、ヒーター上で湿式分解し、冷却後、過酸化水素5mLを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2～3mLになるまで濃縮する。再び冷却し、純水で500mLとし、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により、波長213.618 (nm) にて定量する。このようにして求めた定量結果をもとにカルシウム等の金属元素とリンとのモル比を算出することができる。

本発明で用いられるアパタイトのうち、平均径が100nm以下でありかつ平均アスペクト比が5以上である針状のアパタイトの製造方法は、特に限定されるものではないが、より高収率で得る観点から、

(製造方法-1) (A) リンとカルシウムとのモル比 (P / Ca) が0.1以下のカルシウム化合物および (B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を、(C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合し

て原料液とし、該原料液を120℃以上かつ加圧の条件下で水熱合成することを特徴とする針状アパタイト粒子の製造方法、

(製造方法-2) (D) リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物(リン酸カルシウムを除く)からなる混合物、(E) カルシウム以外の金属化合物及び(F) フッ素化合物からなる原料を(C)水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合して原料液とし、該原料液を水熱合成することを特徴とする針状アパタイト粒子の製造方法、

であることが好ましい。

以下製造方法-1, 2について詳細に説明する。

製造方法-1

製造方法-1記載の(A)は、リンとカルシウムとのモル比(P/Ca)が0.1以下のカルシウム化合物であれば特に制限されないが、好ましいものとしては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、フッ化カルシウムなどの難溶性カルシウム化合物や、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、蟻酸カルシウム、酢酸カルシウムなど水溶性カルシウム化合物、エチレンジアミン四酢酸カルシウム錯体やシクロヘキサレンジアミン四酢酸カルシウム錯体、グリコールエーテルジアミン四酢酸カルシウム錯体、ジエチレントリアミン五酢酸カルシウムなどカルシウム錯体化合物、フマル酸、酒石酸、リンゴ酸、こはく酸等のカルボン酸との塩類など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。この中でも、より微細でかつ高アスペクト化の針状アパタイトを得るという観点から、好ましいものとしては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、蟻酸カルシウム、酢酸カルシウムなどの水溶性カルシウム化合物を挙げることができる。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

また、前記(A)リンとカルシウムとのモル比(P/Ca)が0.1以下のカルシウム化合物のほかに、カルシウム以外の金属元素を含有する金属化合物を加えてもかまわない。

該金属元素としては、カルシウム以外の金属元素であれば特に制限されず、具

体的には、元素周期律表の1、2（カルシウムを除く）、3、4、5、6、7、8、11、12、13族元素及びスズ、鉛等のカルシウム以外の金属元素を挙げることができる。

該金属元素を含有する金属化合物としては、カルシウムを除く金属化合物であれば特に制限されないが、好ましいものとしては、例えば、金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、水酸化マンガンなど）、金属塩化物（塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化マンガンなど）、金属フッ化物（フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アルミニウムなど）、金属臭化物（臭化カリウムなど）、金属ヨウ化物（ヨウ化カリウム、ヨウ化銅など）、

金属酸化物（酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなど）、炭酸金属塩（炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アルミニウムなど）、硫酸金属塩（硫酸カリウムなど）、硝酸金属塩（硝酸カリウムなど）、ケイ酸金属塩（ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムなど）などの無機金属化合物や、金属元素とモノカルボン酸との化合物（酢酸銅、ステアリン酸アルミニウムなど）、

金属元素とジカルボン酸との化合物（アジピン酸カリウムなど）、金属元素とトリカルボン酸との化合物（クエン酸カリウムなど）など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。中でも、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ニッケル、アルミニウム、銅、鉄、又はこれらの2種以上からなる混合物でを用いることが好ましい。

前記カルシウム化合物と、カルシウム以外の金属からなる金属化合物とを混合する場合には、すなわち、カルシウム（Ca）およびカルシウム以外の金属（X）とカルシウム（Ca）のモル比 $Ca / (Ca + X)$ は、好ましくは0.70から1.00であり、さらに好ましくは0.75から0.98であり、もっとも好ま

しくは0.80から0.95である。上記範囲をはずれると、微細でかつ針状化したアパタイトを得にくくなる傾向にある。

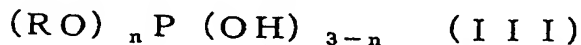
製造方法1記載の(B)は、リン酸あるいは亜リン酸のエステル化合物は、特に限定されないが、好ましいリン酸エステル化合物としては、下記一般式(I I)で示される。



ここで、nは1、2あるいは3を表し、Rはアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基であることが好ましい。前記一般式(I I)内の(RO)基は、同じでも異なってもよい。前記のRとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを挙げることができる。

この中でも、より好ましいものとしては、具体的には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリクレジル、リン酸ビフェニル、リン酸トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)、リン酸トリス(1, 5-ジ-t-ブチルフェニル)、リン酸トリス(ジメチルフェニル)、リン酸トリス(イソプロピルフェニル)、リン酸オクチルジフェニルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。最も好ましいものとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチルあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

また、好ましい亜リン酸エステル化合物は、下記一般式(I I I)で示される。



ここで、 n 、 R は上記一般式 (I I) の n 、 R とそれぞれ同義である。前記一般式 (I I I) 内の (RO) 基は、同じでも異なってもよい。

この中でも、より好ましいものとしては、具体的には、亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリブトキシエチル、亜リン酸トリス (2-エチルヘキシル)、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルクレジル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸ビフェニル、亜リン酸トリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)、亜リン酸トリス (1, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル)、亜リン酸トリス (ジメチルフェニル)、亜リン酸トリス (イソプロピルフェニル)、亜リン酸オクチルジフェニルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

本発明においては、前記リン酸エステルあるいは亜リン酸エステルは、1種で用いてもよいし、2種以上、例えばリン酸トリエチルと亜リン酸トリフェニルを混合して用いるように、組み合わせてもかまわない。

製造方法-1の前記 (A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が0.1以下のカルシウム化合物と (B) リン酸あるいは亜リン酸のエステル化合物との配合割合は、特に限定されないが、目的のアパタイトを効率的に得るといった観点で、カルシウムとリンとのモル比 (Ca/P) が1.0~2.0の範囲になるように配合するのが好ましく、1.20~1.90の範囲がより好ましく、1.33~1.70の範囲が最も好ましい。 Ca/P が上記範囲を外れた場合には、微細で針状化したアパタイトが得られにくくなる傾向にある。

製造方法-1記載の (C) は、水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒における、親水性有機溶媒とは、水と相溶する溶媒であれば特に限定しないが、好ましいものとしては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール等アルコール系溶媒やN, N-ジメチルホルムアミド、アセチルアセトアミド等のアミド系溶媒、その他アセトン、エーテル、ジメチルスルフォキシドなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。また水と上記

親水性有機溶媒とを混合して用いてもかまわない。混合する場合の配合割合については特には限定されないが、両者が相分離しない程度が好ましい。

上記製造方法－１において、より高アスペクト比の微細針状アパタイトを得る目的から、分子構造内に少なくとも一つのカルボキシル基を有する有機化合物を添加することもできる。例えば、カルボン酸類やそのエステル化合物類、アミノ基を有するカルボン酸類やその塩類またはそのエステル化合物類、ラクタム類、酸無水物類、ハロゲン化アシル類などをあげることができる。

上記カルボン酸類としては、特に限定されないが、モノカルボン酸類、ジカルボン酸類、多価カルボン酸類などを挙げることができる。モノカルボン酸類の例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。

ジカルボン酸類の例としては、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、２, ２-ジメチルグルタル酸、３, ３-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸、エイコジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、２-クロロテレフタル酸、２-メチルテレフタル酸、５-メチルイソフタル酸、５-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げることができる。

多価カルボン酸類の例としては、エチレンジアミン四酢酸やシクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などを挙げることができる。

カルボン酸のエステル化合物類としては、例えば前記カルボン酸類のメチルエステル、エチルエステルなどを挙げることができる。

アミノ基を有するカルボン酸類としては特に限定されないが、例えば6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸を挙げることができる。アミノ基を有するカルボン酸の塩類としては、例えば前記アミノ基を有するカルボン酸の塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩などを挙げることができる。

アミノ基を有するカルボン酸のエステル化合物類としては、例えば前記アミノ基を有するカルボン酸類のメチルエステル化合物、エチルエステル化合物などを挙げることができる。

ラクタム類としては特に限定されないが、例えばブチルラクタム、ピペロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタムなどを挙げることができる。

酸無水物類としては特に限定されないが、無水酢酸、無水安息香酸、無水フタル酸などを挙げることができる。

ハロゲン化アシル類としては特に限定されないが、アセチルクロライド、プロピルクロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライドなどを挙げることができる。

これら分子構造内に少なくとも一つのカルボキシル基を有する有機化合物は1種で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。なかでも高アスペクト比の微細針状アパタイトを得る目的から、カルボン酸類、酸無水物類を用いることが好ましく、中でもモノカルボン酸類、ジカルボン酸化合物類が最も好ましい。さらに(A)カルシウム化合物に対する上記有機化合物の質量比は0.01~20であることが好ましく、より好ましくは0.1~10であり、最も好ましくは0.3~5である。

原料液における混合原料濃度、すなわち(C)の総質量に対する(A)および(B)の総質量比は特に限定されるものではないが、原料液が均一溶解あるいは懸濁液となる混合原料濃度を任意に選んで用いればよい。好ましくは(C)の総

質量100質量部に対して、(A)および(B)の総質量は1~200質量部であり、さらに好ましくは5~100質量部である。

前記原料液を構成する(A)、(B)、(C)を配合する順序、および方法は特に限定されない。また攪拌機、超音波、あるいはホモジナイザーなどによって攪拌した状態で混合してもかまわない。

前記(A)および(B)を溶媒(C)に配合する温度は、取り扱い易さという観点から、好ましくは100℃未満であり、より好ましくは70℃未満であり、更に好ましくは40℃未満である。

製造方法1での水熱合成は、120℃以上の温度条件でかつ加圧条件下で行う水熱合成である。

水熱合成温度は120℃以上の範囲であるが、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るという観点から、好ましくは150℃~400℃であり、より好ましくは200℃~375℃である。

また、水熱合成の圧力は、加圧下であれば特に限定されないが、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るという観点から、好ましくは0.5MPa以上であり、より好ましくは1.0MPa以上であり、更には1.5MPa以上であり、最も好ましくは2.0MPa以上である。

また、水熱合成の方法は、特に限定はされないが、例えば原料液をオートクレーブなどの反応容器に封入し、窒素などの不活性ガスで置換したあと、密閉状態で前記温度条件下、飽和水蒸気圧程度の圧力条件下で行う方法や、あるいは水熱合成中に、反応容器から水あるいは親水性溶媒を抜き出し、飽和水蒸気圧より低い圧力で行う方法や、これらを組み合わせた方法などを用いることができる。

本発明で用いられる水熱合成を行う装置は、オートクレーブなどの耐圧反応容器を用いることができ、特に限定されるものではない。中でも針状アパタイト粒子を得るといった観点から、攪拌装置を装備しているオートクレーブ型反応容器が最も好ましい。

水熱合成時間は、反応を完結させるため、任意に決めることができるが、2時間以上とすることが好ましく、さらに好ましくは4時間以上である。

本発明において、該製造方法－１で得られたアパタイトは合成された針状アパタイト含有スラリーは、遠心分離や濾過などによって分離して用いてもよいし、スラリーのまま使用しても差し支えない。

製造方法－２

製造方法－２記載の（Ｄ）におけるカルシウム化合物とはリンまたはフッ素を含まないカルシウム化合物であれば特に限定されないが、水溶性カルシウム化合物や難溶性カルシウム化合物などをあげることができる。

水溶性カルシウム化合物としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、蟻酸カルシウム、酢酸カルシウムや、エチレンジアミン四酢酸カルシウム錯体やシクロヘキサレンジアミン四酢酸カルシウム錯体、グリコールエーテルジアミン四酢酸カルシウム錯体、ジエチレントリアミン五酢酸カルシウムなどのカルシウム錯体化合物、フマル酸カルシウム、酒石酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、こはく酸カルシウム等の有機カルシウム化合物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

難溶性カルシウム化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、あるいはこれらの混合物を挙げるることができる。

この中でも、コストの面から好ましくは炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウムであり、さらに微細で針状化したアパタイトを得る観点から、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムがより好ましい。これらは一

種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

製造方法－２記載の（Ｄ）におけるリン化合物とは、以下に定義するリン酸カルシウム化合物、カルシウム以外のリン酸金属化合物を除くリン化合物であり、特に限定されないが、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸と、それらのアンモニウムの塩類や、上記製造方法－１で記載したリン酸エステル化合物類、次亜リン酸エステル化合物類を用いることができる。

これらリン化合物のなかでも、コストの面から好ましくは、リン酸とそのアンモニウムの塩類やリン酸エステル類であり、さらに微細で針状化したアパタイトを得る観点から、リン酸やリン酸トリエチル、リン酸トリメチルがより好ましく、

最も好ましくはリン酸である。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

製造方法－２記載の（Ｄ）におけるリン酸カルシウム化合物とは、リン酸一水素カルシウム（ $\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、二リン酸二水素カルシウム（ $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）、リン酸二水素カルシウム一水和物（ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、二リン酸カルシウム（ α －および β － $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）、リン酸三カルシウム（ α －および β － $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）、リン酸四カルシウム（ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ）、リン酸八カルシウム五水和物（ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、亜リン酸カルシウム一水和物（ $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、次亜リン酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ）や、これらの混合物などを挙げることができる。

なかでも、微細で針状化したアパタイトを得る観点から、リン酸一水素カルシウム（ $\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、リン酸三カルシウム（ α －および β － $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）、リン酸八カルシウム五水和物（ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）が好ましく、最も好ましくは、リン酸一水素カルシウム（ $\text{CaHPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、但し $0 \leq m \leq 2$ である。）、リン酸八カルシウム五水和物（ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）である。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

製造方法－２では、原料（Ｄ）として、上記カルシウム化合物とリン化合物の組み合わせ、カルシウム化合物とリン酸カルシウム化合物の組み合わせ、リン化合物とリン酸カルシウム化合物の組み合わせ、もしくはカルシウム化合物、リン化合物、リン酸カルシウム化合物の組み合わせ、さらにリン酸カルシウム単独など、任意に選択して使用することができる。なかでも安価で大量に針状のアパタイトを得るといった観点から、好ましくは、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムから選ばれた少なくとも１種と、リン酸、リン酸エステル類、リン酸一水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物の中から選ばれた少なくとも１種との組み合わせであり、さらに好ましくは炭酸カルシウムとリン酸一水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物の中から選ばれた少なくとも１種との組み合わせである。

製造方法－２記載の（Ｅ）カルシウム以外の金属化合物とは、フッ素化合物を除いて特に限定されないが、好ましくは、Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Hg, Al, Y, Ce, Nd, La, Dy, Euの元素を含む化合物をあげることができる。

例えば、金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウムなど）、金属塩化物（塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化アルミニウムなど）、金属臭化物（臭化アルミニウム、臭化コバルト、臭化ストロンチウムなど）、金属ヨウ化物（ヨウ化鉛、ヨウ化バリウムなど）、金属酸化物（酸化マグネシウム（軽質や重質など）、酸化アルミニウム、酸化カドニウム、酸化タリウム、など）、金属アルコキシド（アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、マグネシウムエトキシドなど）、炭酸金属塩（炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸アルミニウムなど）、硫酸金属塩（硫酸ニッケル、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンなど）、硝酸金属塩（硝酸アルミニウム、硝酸カドニウム、硝酸ストロンチウムなど）、過塩素酸金属塩（過塩素酸マグネシウム、過塩素酸バリウムなど）、ケイ酸金属塩（ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなど）などの無機金属化合物や、金属元素とモノカルボン酸との化合物（酢酸銅、酢酸鉛、安息香酸マンガン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウムなど）、金属元素とジカルボン酸との化合物（シュウ酸バリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸ユウロピウム、シュウ酸ランタンなど）、金属元素とトリカルボン酸との化合物（クエン酸マグネシウム、クエン酸銅 2.5水和物など）、金属元素とリン酸の化合物（リン酸水素バリウム第二、リン酸銅、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸マグネシウム第二および第三、オルトリン酸アルミニウム、二リン酸銅 4水和物）などを挙げることができる。

これら原料は、１種で用いても良いし、２種以上組み合わせて用いても良い。２種以上組み合わせる場合には、例えば水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウムとの混合物のように、同種の金属元素を含有する化合物を組み合わせても良いし、例えば、炭酸マグネシウムと水酸化アルミニウムとの混合物のように、異種の金

属元素を含有する化合物を組み合わせても良い。

本発明では、これら化合物の中でも、コスト面や、結晶の形状から判断して、金属水酸化物、金属塩化物、炭酸金属塩および金属とリン酸の化合物あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。さらに、亜鉛、マグネシウム、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄の水酸化物、塩化物、炭酸塩、およびリン酸との化合物あるいはこれらの混合物が好ましく、その中でもマグネシウム、鉄、銅の水酸化物、塩化物、炭酸塩、およびリン酸との化合物あるいはこれらの混合物がより好ましく、最も好ましくは、マグネシウム、鉄、銅とリン酸との化合物である。

製造方法－２記載の（Ｆ）フッ素化合物とは、フッ素を含有する化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、フッ化水素やフッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、フッ化アンモニウム、フッ化バリウムなどの金属のフッ化物や、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム、ヘキサフルオロケイ酸マグネシウム六水和物などのフルオロケイ酸塩類およびこれらの混合物などをあげることができる。これらのなかでも針状の粒子を得る観点から、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムなどの金属のフッ化物が好ましい。これらは一種類で用いてもよいし、または二種類以上組み合わせて用いても良い。

前記原料（Ｄ）カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、（Ｅ）カルシウム以外の金属化合物、（Ｆ）フッ素化合物において、カルシウム（Ｃ a）およびカルシウム以外の金属（Ｘ）とリンのモル比、すなわち（Ｃ a＋Ｘ）／Ｐは特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、（Ｃ a＋Ｘ）／Ｐが１．００～２．００の範囲になるように配合するのが好ましく、１．１０～１．８の範囲がより好ましく、１．２０～１．６７の範囲が最も好ましい。（Ｃ a＋Ｘ）／Ｐが上記範囲を外れた場合には、微細で針状化したアパタイトの収率が低下する傾向にある。

前記原料（Ｄ）カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、（Ｅ）カルシウム以外の金属化合物、（Ｆ）フッ素化合物において、カルシウム（Ｃ a）およびカルシウム以外の金属（Ｘ）とカルシウム（Ｃ a）の

モル比 $Ca / (Ca + X)$ は特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、 $Ca / (Ca + X)$ が、 $0.70 \sim 1.00$ の範囲になるように配合することが好ましく、 $0.75 \sim 0.98$ の範囲がより好ましく、 $0.80 \sim 0.95$ の範囲が最も好ましい。

前記原料 (D) カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、(E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物において、カルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とフッ素のモル比 $(Ca + X) / F$ は特に限定されないが、針状のアパタイトを効率的に得るといった観点で、 $(Ca + X) / F$ が、 $5.0 \sim 1000$ の範囲になるように配合することが好ましく、 $5.0 \sim 100$ の範囲がより好ましく、 $5.0 \sim 100$ の範囲が最も好ましい。

製造方法－2記載の水または親水性溶媒とは、製造方法－1記載の (C) と同様の水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒を用いることができる。

製造方法－2における水熱合成方法とは製造方法－1記載の水熱合成方法を用いることができる。

上記原料液における混合原料濃度、すなわち (C) 溶媒の質量に対する (D)、(E) および (F) の総質量比は特に限定されるものではないが、原料液が均一溶解あるいは懸濁液となる混合原料濃度を任意に選んで用いればよい。好ましくは (C) の質量 100 質量部に対して、(D)、(E) および (F) の総質量は $0.01 \sim 200$ 質量部であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 100$ 質量部であり、より好ましくは $1 \sim 50$ 質量部である。上記範囲を外れた場合、針状化したアパタイトが得られにくい傾向にある。

この場合の水熱合成の温度は特に限定されないが、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るという観点から、好ましくは $150^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 375^{\circ}\text{C}$ である。

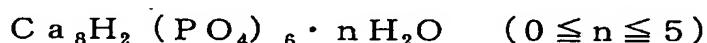
その際の水熱合成の圧力は、加圧下であれば特に限定されないが、微細でかつ針状化したアパタイトを効率的に得るという観点から、好ましくは 0.5 MPa

以上であり、より好ましくは1.0 MPa以上であり、更には1.5 MPa以上であり、最も好ましくは2.0 MPa以上である。

本発明において、該製造方法－2で合成された針状アパタイト含有スラリーは、遠心分離や濾過などによって分離して用いてもよいし、スラリーのまま使用しても差し支えない。

本発明で用いられるアパタイトのうち、平均厚みが100 nm以下でありかつ平均アスペクト比が5以上である板状のアパタイトの製造方法は、特に限定されるものではないが、高収率かつ高アスペクト比の微細板状アパタイトを得る目的から好ましくはリン酸八カルシウム化合物、さらに好ましくは、平均厚みが100 nm以下であり、かつ平均アスペクト比が5以上のリン酸八カルシウム化合物を40℃～400℃で加熱処理する方法をあげることができる。

リン酸八カルシウム化合物とは下記一般式で示される。



該リン酸カルシウムの形状は一般的に層状であり、その厚さは100 nm以下であることが知られている。

本発明で板状アパタイトを製造するために用いられるリン酸八カルシウムは、上記一般式によって表されるものであれば特に限定されないが、好ましくは平均厚みが100 nm以下であり、かつ平均アスペクト比が5以上である。さらに、カルシウムや水素の代わりに、元素周期律表の1、2（カルシウムを除く）、3、4、5、6、7、8、11、12、13族元素およびスズ、鉛などのカルシウム以外の金属元素が置換されていてもかまわない。中でも、カルシウム以外の金属元素としては、2族元素であるマグネシウム、ストロンチウム、バリウム、さらに、銅、鉄あるいはこれらの2種以上からなる混合物であることが特に好ましい。カルシウム(Ca)とカルシウム(Ca)およびカルシウム以外の金属(X)のモル比Ca/(Ca+X)は、結晶性の観点から、好ましくは0.70から1.00であり、さらに好ましくは0.80から1.00であり、もっと好ましくは0.95から1.00である。

本発明で板状アパタイトを製造するために用いられるリン酸八カルシウムのカ

ルシウムなどの金属元素やリンの定量は、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析を用いて行うことができる。より具体的には、リン酸八カルシウム化合物粒子0.5 gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化し、冷却後、塩酸5 mLおよび純水5 mLを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500 mLとし、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により、カルシウムの特性波長317.933 nmにてカルシウム濃度を定量する。カルシウム以外の金属の場合は、目的とする金属の特性波長を用いることにより、同様に定量することができる。

一方、リン酸八カルシウム化合物粒子0.5 gを秤量し濃硫酸を20 mL加え、ヒーター上で湿式分解し、冷却後、過酸化水素5 mLを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2～3 mLになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500 mLとし、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により、リンの特性波長213.618 (nm) にてリン濃度を定量する。

本発明で板状アパタイトを製造するために用いられるリン酸八カルシウム化合物の定性確認は、例えば、広角X線回折、赤外吸収スペクトルなどで確認することができる。広角X線回折での確認方法をより具体的に述べれば、X線の線源として、銅K α （波長 $\lambda=0.1542$ nm）を用いて、広角X線回折を測定し、回折角（ 2θ ）が4.7度付近に（010）面ピークが存在し、9.4度付近に（020）面、9.8度付近に（110）面、その他、26度付近に（002）面、32度付近に（260）面が存在する。これら回折線の詳細は、LCPDS-International Centre for Diffraction Data の JCPDS card No26-1056 に掲載されている。

本発明で板状アパタイトを製造するために用いられるリン酸八カルシウム化合物の合成方法は特に限定されるものではなく、例えば、門間氏のリン酸八カルシウムの総説（Gypsum and Lime No.166, 113 (1980)）に述べられているように、カルシウム溶液とリン酸溶液を混合して得る沈殿法、リン酸水素カルシウムを加水分解する方法、リン酸三カルシウムを加水分解する方法など公知の合成方法をあげることができる。なかでも、大量に、収率よくリン酸八カルシウム化合物を

得る方法として、特開平 6-122510 号公報に開示される、無水リン酸水素カルシウム、またはリン酸水素カルシウム二水和物と炭酸カルシウムをカルシウムとリンのモル比 (Ca/P) を 1.30~1.60 に調整し、水懸濁液中で、35~68℃で反応させて得る合成方法をあげることができる。

本発明で板状アパタイトを製造するために用いられるリン酸八カルシウム化合物の加熱処理の方法は、特に限定されるものではなく、大別して、

(製造方法-3) リン酸八カルシウム化合物をスラリー状として加熱処理する方法、

(製造方法-4) リン酸八カルシウム化合物を粉末状として加熱処理する方法
があげられる。

以下製造方法-3、4についてそれぞれ説明する。

製造方法-3

リン酸八カルシウム化合物のスラリーを加熱処理する際の溶媒に対する濃度は特に限定されないが、収率よく板状アパタイトを得る観点から、好ましくは溶媒 100 質量部に対して、リン酸八カルシウム化合物が 0.01~300 質量部であり、さらに好ましくは 0.1~100 質量部であり、もっとも好ましくは 1~50 質量部である。

前記溶媒としては、生成する板状アパタイトの形状から判断して、水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒が好ましい。親水性有機溶媒とは、上記製造方法-1 で記載された (C) と同じものを用いることができる。また水と上記親水性有機溶媒とを混合して用いてもかまわない。混合する場合の配合割合については特に限定されないが、両者が相分離しない程度が好ましい。

本製造方法-3 で使用される、リン酸八カルシウム化合物のスラリー懸濁液を加熱処理する温度は好ましくは、40℃~600℃の範囲であり、さらに好ましくは 50℃から 400℃の範囲であり、最も好ましくは 60℃から 350℃の範囲である。上記温度範囲内であれば、温度が低過ぎて板状アパタイトの生成に時

間を多大に必要とすることがなく、また、温度が高過ぎて生成する板状アパタイトの分解を引き起こすこともないため、収率が減少する心配がない。

その際、水熱合成法を用いて加熱を行っても良い。合成する際の圧力は、加圧下であれば特に限定されないが、微細でかつ板状化したアパタイトを効率的に得るという観点から、好ましくは0.5 MPa以上であり、より好ましくは1.0 MPa以上であり、更には1.5 MPa以上であり、最も好ましくは2.0 MPa以上である。

水熱合成の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、製造方法-1で記載した方法を用いることができる。

さらに製造方法-3においては、ポリアミド、塩化ビニル重合体、ポリビニル重合体、ポリメチルメタクリレート重合体などの熱可塑性樹脂原料成分を加えた溶液中で加熱処理を行っても構わない。この場合、該樹脂原料成分中に板状アパタイトが良好に分散し、その界面には各原料成分が吸着する。そのため、得られる板状アパタイトを樹脂のフィラーとして用いる際、樹脂とのなじみがよく、補強効果が高い。なかでもポリアミドの原料成分は板状アパタイトの界面に吸着しやすく、これを樹脂と混練した場合はフィラーと樹脂とのぬれが良好であり、補強効果が特に高い。

リン酸八カルシウム化合物と上記熱可塑性樹脂原料成分の質量比は特に限定されるものではないが、好ましくはリン酸八カルシウム化合物100質量部に対して、原料モノマー成分が0.01~1000質量部であることが好ましく、0.1~100質量部がさらに好ましく、1~10質量部が最も好ましい。上記範囲内であれば、リン酸八カルシウム化合物の安定な懸濁スラリーを得ることができるので、板状アパタイトの収率が減少する心配がない。

本発明において、該製造方法-3で合成された板状アパタイト含有スラリーは、遠心分離や濾過などによって分離して用いてもよいし、スラリーのまま使用しても差し支えない。

製造方法-4

リン酸八カルシウム化合物を空気、または窒素などの不燃性ガス雰囲気下で加

熱処理を行う際の加熱温度は、板状アパタイトの生成に要する時間および収率等の点で、好ましくは、 40°C ～ 600°C の範囲であり、さらに好ましくは 50°C から 400°C の範囲であり、最も好ましくは 60°C から 350°C の範囲である。

加熱処理時間は特に限定されるものではないが、収率よく効率的に板状アパタイトを得るには、好ましくは、30秒から4時間の範囲であり、さらに好ましくは1分から1時間の範囲である。

加熱処理する際の装置も特に限定されるものではなく、例えば、るつぼを使用したり、オートクレーブ容器などをあげることができる。

本発明において、該製造方法4で合成された板状アパタイト粉末は、このまま粉末として使用してもよいし、溶媒等に加えてスラリー状として用いても差し支えない。

本発明において、上記製造方法1から4などによって製造された、平均径あるいは平均厚み(d)が 100nm 以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトのスラリーを長時間安定化や樹脂との分散性向上を目的として、必要に応じて、分散剤あるいはカップリング剤などを添加し使用することもできる。

前記分散剤は、特に制限するものではなく、公知の分散剤を用いることができる。例えば、「分散・凝集の解明と応用技術, 1992年」(北原文雄監修・株式会社テクノシステム発行)の232～237ページに記載されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤などを用いることができる。

これらの中でもアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、価格および物性の観点から、クエン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ショ糖ステアリン酸エステルなどのショ糖エステル類などを用いることがより好ましい。

前記カップリング剤は、特に制限するものではなく、公知のカップリング剤を用いることができる。中でも、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤が好ましいものとして挙げることもできる。

シラン系カップリング剤としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（1，1-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル[△]トリス（2-メトキシ-エトキシ）シラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4，5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、N，O-（ビストリメチルシリル）アミド、N，N-ビス（トリメチルシリル）ウレアなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

この中でも γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（1，1-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのアミノシランおよびエポキシシランが経済性に優れ、取り扱い易いため、好ましく用いられる。

チタン系カップリング剤は、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（1，1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアク

リルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミドエチル、アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

これら分散剤は、該アパタイト100質量部に対して、0.001～100質量部の範囲で加えることが好ましく、0.01～20質量部の範囲がさらに好ましく、0.05～10質量部の範囲が最も好ましい。

本発明において、上記製造方法1から4などによって製造された、平均径あるいは平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトを粉末状で用いる場合、樹脂への分散性向上や、樹脂との界面接着性を向上させることを目的として、前記方法により得られた粉末状の板状アパタイトを表面処理剤による表面処理を行ってもよい。

表面処理は、シラン系カップリング剤やチタン系カップリング剤、又はフィルム形成剤等の表面処理剤として用いて行うことができる。

フィルム形成剤としては、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸とエチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン等の不飽和単量体とのコポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー等の重合体を挙げるができる。この中でも、経済性と性能が優れるという観点から、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、ブタジエン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、及びこれらの混合物が特に好ましく用いられる。

このようなカップリング剤及びフィルム形成剤によるアパタイトの表面処理は、公知の方法で行うことができる。すなわち、上記カップリング剤及びフィルム形成剤の有機溶媒溶液又は懸濁液をいわゆるサイジング剤としてアパタイトの表面

に塗布するサイジング処理、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、レーディミキサー、V型ブレンダー等を用いて塗布する乾式混合、スプレーにより塗布するスプレー法、さらには、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法を挙げることができる。また、これらの方法を組合せた方法、例えば、カップリング剤とフィルム形成剤の一部をサイジング処理により塗布した後、残りのフィルム形成剤をスプレーする方法等も挙げることができる。この中でも、経済性に優れるという観点から、サイジング処理、乾式混合、スプレー法及びこれらを組合せた方法が好ましく用いられる。

本発明の樹脂組成物の製法は特に限定されるものではないが、例えば、

(製造方法－a) 樹脂と、あらかじめ製造した平均径あるいは平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトを配合して該樹脂組成物を得る方法、

(製造方法－b) 樹脂原料と、あらかじめ製造した平均径あるいは平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトを配合し、重合して該樹脂組成物を得る方法、

(製造方法－c) 樹脂または樹脂原料とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で加熱処理または重合することによって、本発明でいうところの板状アパタイトの製造と該樹脂組成物の製造を同時に行う方法、

(製造方法－d) 樹脂原料と、(D)カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物と(E)カルシウム以外の金属化合物、(F)フッ素化合物を配合し、重合することによって、本発明でいうところの針状アパタイトの製造と該樹脂組成物の製造を同時に行う方法、
などをあげることができる。

以下製造方法－aからdについてそれぞれ説明する。

製造方法－a

本製造方法－aでは、樹脂と、あらかじめ製造した平均径あるいは平均厚み(d)

が100nm以下であり、かつ、該平均径あるい平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトを配合して得る方法であるが、該アパタイトは、前記製造方法ー1から4で製造されたスラリー又は粉末状のものを使用することができる。

配合する方法としては、樹脂と熔融混練して製造する方法、樹脂と溶液中で混合する方法等を挙げることができる。また、上記の方法を用いて樹脂に高濃度の該アパタイトを含有するマスターバッチとした後、マスターバッチと樹脂とを混合する方法でもよい。更には、これら方法を必要に応じて組み合わせてもよい。

その際の樹脂と該アパタイトの配合割合は特に限定されるものではないが、樹脂100質量部に対して、好ましくは該アパタイト0.01から1000質量部、より好ましくは0.05から500質量部、もっとも好ましくは0.1から300質量部である。

前記製造方法のうち、熔融混練により製造する場合には、熔融混練を行う装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等を用いればよい。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。熔融混練の方法は、全成分を同時に混練してもよく、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練してもよい。また、該アパタイトをスラリーの状態で添加する場合には、液体添加ポンプを用いて、押出機の途中からフィードすることが好ましい。

熔融混練の条件は、特に制限されるものではないが、減圧度に関しては、0～0.07Mpaが好ましい。混練の温度は、JISK7121に準じた示差走査熱量(DSC)測定で求まる融点又は軟化点より1～100℃高い温度が好ましい。混練機での切断速度は100(SEC⁻¹)以上であることが好ましく、混練時の平均滞留時間は、1～15分が好ましい。樹脂組成物中の溶媒は1質量%以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、生産性が低下したり、成形加工性が低下したり、得られた成形品の外観が十分でなかったり、また物性の改良効果が十分でなかったりといった現象が起こりにくい。

製造方法－b

本製造方法－bでは、樹脂原料と、あらかじめ製造した平均径あるいは平均厚み（ d ）が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が5以上であるアパタイトを配合して重合して得る方法であるが、該アパタイトは、前期アパタイトの製造方法－1から4で製造されたスラリー又は粉末状で使用する事ができる。

樹脂原料に配合する方法としては、樹脂原料粉末やその溶液に直接該アパタイトを加える方法や該アパタイトを溶媒中に分散させてスラリー状として樹脂原料に添加する方法があげられる。さらに該アパタイト粉末またはスラリーを、樹脂原料の重合過程途中で加えた後に、重合を続けてもかまわない。その際、樹脂原料と該アパタイトの配合割合は特に限定されるものではないが、樹脂100質量部に対して、好ましくは該アパタイト0.01から1000質量部、より好ましくは0.05から500質量部、もっとも好ましくは0.1から300質量部である。

樹脂の重合方法に関してはとくに制限がなく、公知の方法を用いることができる。例えば、樹脂としてポリアミドを使用した場合には、先ず、ポリアミド原料と該アパタイトを配合し、次いで、ポリアミドの重合を行うのが好ましい方法である。

ポリアミド原料と該アパタイトの配合方法としては、固体状のポリアミド原料と該アパタイトを直接混合する方法、ポリアミド原料の水溶液と該アパタイトのスラリーを配合する方法などのいずれによってもよい。

本発明において、ポリアミドの重合方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、11－アミノウンデカン酸などの水に難溶な成分を原料とし、200～290℃で加熱し重縮合する方法、ε－カプロラクタム水溶液を原料とし、必要に応じてモノカルボン酸などの末端封鎖剤、あるいはε－アミノカプロン酸などの反応促進剤を加えて、不活性ガスを流通させながら、200～290℃に加熱し重縮合するラクタム類の開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミド水溶液などのジアミン成分とジカルボン酸成分との塩水溶液を原料とし、

200～290℃に加熱濃縮し、発生する水蒸気圧を10～20気圧の間の適当な圧力に保ち、最終的には圧力を抜き、常圧あるいは減圧し重縮合を行う熱溶融重縮合法などを用いることができる。

さらには、ジアミン成分とジカルボン酸成分からなる固体塩や重縮合物の融点以下の温度で行う固相重合法、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分とを溶液中で重縮合させる溶液法なども用いることができる。これらの方法は必要に応じて組合わせてもよい。重合形態としては、バッチ式でも連続式でもよい。重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレープ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。

製造方法－c

本製造方法－cでは、樹脂または樹脂原料とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で加熱処理するまたは重合することによって、本発明でいうところの板状アパタイトの製造と該樹脂組成物の製造を同時に行うため、板状アパタイトの界面は樹脂と良好なぬれを示し、樹脂組成物の補強効果が高い。該リン酸八カルシウムとは本明細書記載のリン酸八カルシウムの一般式に準じるものであって、特に限定されるものではなく公知のものを用いることができる。

また、ここで用いられるリン酸八カルシウムはスラリー状または粉末状で使うことができ、樹脂または樹脂原料との馴染みを向上する目的で、それぞれ、公知の分散剤、表面処理剤を使用しても差し支えない。

実際には、スラリー状または粉末状のリン酸八カルシウムを、樹脂と溶融混練して製造する方法、樹脂と溶液中で混合する方法、樹脂原料に加えて重合する方法をあげることができる。その際の混練や重合の温度は40℃から400℃の範囲であれば特に制限されない。

製造方法－d

本製造方法－dでは、樹脂または樹脂原料と、(D)リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物（リン酸カルシウムを除く）からなる混合物、(E)カルシウム以外の金属化合物及び

(F) フッ素化合物からなる原料とを配合し、加熱するまたは重合することによって、本発明でいうところの針状アパタイトの製造（合成）と該樹脂組成物の製造を同時に行うために、針状アパタイトの界面は樹脂と良好なぬれを示し、樹脂組成物の補強効果が特に高い。

ここで、上記 (D) カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物と (E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物とは、前記アパタイトの製造方法－2で記載した化合物群を用いることが好ましい。本製造方法－dにおいて、より高強度、高剛性の樹脂組成物を得るといった観点から、好ましくは、前記原料 (D) カルシウム化合物、リン化合物、および／またはリン酸カルシウム化合物、(E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物において、カルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とリンのモル比 $(Ca + X) / P$ は 1.00～2.00 の範囲になるように配合するのが好ましく、1.10～1.8 の範囲がより好ましく、1.20～1.67 囲が最も好ましい。同様に、カルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とカルシウム (Ca) のモル比 $Ca / (Ca + X)$ は 0.70～1.00 の範囲になるように配合することが好ましく、0.75～0.98 の範囲がより好ましく、0.80～0.95 の範囲が最も好ましい。同様に、カルシウム (Ca) およびカルシウム以外の金属 (X) とフッ素のモル比 $(Ca + X) / F$ は 5.0～1000 の範囲になるように配合することが好ましく、5.0～100 の範囲がより好ましく、5.0～100 の範囲が最も好ましい。

樹脂原料と上記 (D)、(E)、(F) を配合する方法としては、樹脂原料粉末やその溶液に直接加える方法や上記 (D)、(E)、(F) を溶媒中に分散させてスラリー状として添加する方法があげられる。さらに該アパタイト粉末またはスラリーを樹脂原料を重合する途中過程で加えた後に重合を続けてもかまわない。

樹脂の重合方法に関してはとくに制限がなく、公知の方法を用いることができる。

本発明の樹脂組成物中のアパタイトの確認は、例えば、樹脂組成物のペレットや成形品等を用いて広角 X 線回折等で直接確認する方法や、ペレットや成形品等

を樹脂が可溶な溶媒に浸して樹脂を除去し、残った成分を広角X線回折、赤外吸収スペクトル等で確認する方法等によればよい。広角X線回折の場合には、金属元素がカルシウムであるアパタイトにとると、 2θ で約 25.9 、 31.7 及び 32.6 （度）に観測される（ 002 ）、（ 211 ）及び（ 300 ）面に起因するピークの存在により、アパタイトの存在を確認することができる。

本発明の樹脂組成物は、樹脂中のアパタイトがミクロンメートルサイズで凝集した状態で分散してもよいが、物性の改良効果という観点から、樹脂中にナノメートルサイズで均一に分散していることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、樹脂中のアパタイトが平均径あるいは平均厚み（ d ）が 100 nm 以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が 5 以上である粒子形状で存在する。

該アパタイトの樹脂中での分散状態の確認と、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）の測定は、樹脂組成物のペレットや成形品を用いて、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し測定する方法により行うことができる。

具体的に説明すると、樹脂組成物のペレットや成形品から、 $20\sim80\text{ nm}$ の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて $1\sim10$ 万倍の倍率で明視野像を撮り、最低 100 個のアパタイトの分散状態の観察を行い求めることができる。

上記方法により得られた明視野像から、単位体積中に長さ L_i 、径または厚み d_i のアパタイトが N_i 個存在した場合には、平均径または平均厚み、及び平均アスペクト比は下記式により求めることができる。

$$\text{平均長さ } L = \sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i$$

$$\text{平均径または平均厚み } d = \sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i$$

$$\text{平均アスペクト比 } L/d = (\sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (\sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i)$$

本発明の樹脂組成物のアパタイトの含有量は、樹脂 100 質量部に対して、 $0.01\sim1000$ 質量部が好ましく、より好ましくは $0.05\sim500$ 質量部、最も好ましくは $0.1\sim300$ 質量部である。アパタイトの含有量は、例えば、樹

脂組成物のペレットや成形品等を J I S R 3 4 2 0 に従って強熱減量 (I g . 1 0 s s) を測定し、その質量減少量から求めることができる。具体的には、樹脂組成物を十分乾燥した後、白金皿に約 1 g 秤量し、 $650 \pm 20^{\circ}\text{C}$ の電気炉で灰化し、冷却後、その質量を秤り、アパタイトの含有量を定量する。樹脂の特性の改良効果を発揮させるには、少なくとも樹脂 100 質量部に対してアパタイトが 0.01 質量部以上含有されていると良く、成形性を考慮すると 1000 質量部以下である方が良い。

本発明による樹脂組成物には、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、成形性改良剤を添加しても差し支えない。前記成形性改良剤は、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド化合物、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン、置換ベンジリデンソルビトール、ポリシロキサン、カプロラクトン類、無機結晶核剤類からなる化合物類から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

本発明の樹脂組成物には、更なる熱劣化、熱時の変色防止、耐熱エージング性、耐候性の向上を目的に、劣化抑制剤を添加しても差し支えない。前記劣化抑制剤は、ヒンダードフェノール化合物などのフェノール系安定剤、ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、トリアジン系安定剤、イオウ系安定剤から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。

本発明の樹脂組成物には、着色剤を添加しても差し支えない。前記着色剤は、ニグロシンなどの染料、酸化チタンあるいはカーボンブラックなどの顔料、あるいはアルミニウム、着色アルミニウム、ニッケル、スズ、銅、金、銀、白金、酸化鉄、ステンレス、チタンなどの金属粒子、マイカ製パール顔料、カラーグラファイト、カラーガラス繊維、カラーガラスフレークなどのメタリック顔料などから選ばれる少なくとも 1 種の着色剤である。

本発明の樹脂組成物には、導電性カーボンブラックを添加しても差し支えない。前記導電性カーボンブラックは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブなどから選ばれる少なくとも 1 種のカーボンブラックであり、中でも良好な鎖状構造を有し凝集密度が大きいものが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、難燃剤を配合しても差し支えない。難燃剤は、非ハロゲン系難燃剤、あるいは臭素系難燃剤が好ましい。

前記非ハロゲン系難燃剤は、赤リン、リン酸アンモニウム、あるいはポリリン酸アンモニウムなどのリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズ、すず酸亜鉛、ヒドロキシすず酸亜鉛などの金属水酸化物あるいは無機金属化合物の水和物や、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなどのホウ酸化合物などの無機化合物系難燃剤、メラミン、メラム、メレム、メロン（300℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物）、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂などのトリアジン系難燃剤、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカなどのシリコーン系難燃剤から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である。

前記臭素系難燃剤は、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体および臭素系架橋芳香族重合体からなる化合物類から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である。

本発明の樹脂組成物には、無機充填材を配合しても差し支えない。前記無機充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アパタイト、リン酸ナトリウム、蛍石、窒化珪素、チタン酸カリウム、二硫化モリブデンなどから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤である。

本発明の樹脂組成物は、各種成形加工性に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形、溶融紡糸など、一般に知られているプラスチック成形方法を用いても、良好に成形加工ができる。

本発明の樹脂組成物は、強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウエルド強度保持率、寸法特性、表面外観およびリワーク性に優れるため、包装・容器

等の汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野等の各種部品等への応用が期待される。

<実施例>

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した評価は、以下の方法により実施した。

(1) 数平均分子量 (M_n)

ゲルパーミッシュクロマトグラフィー (GPC) により求めた。装置は東ソー (株) 製 HLC-8020、検出器は示差屈折計 (RI)、溶媒はヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)、カラムは東ソー (株) 製 TSK gel-GMHH R-H を 2 本と G1000HHR を 1 本用いた。溶媒流量は 0.6 ml/min 、サンプル濃度は、 $1 \sim 3 \text{ (mg サンプル) / 1 (ml 溶媒)}$ であり、フィルターでろ過し、不溶分を除去し、測定試料とした。得られた溶出曲線をもとに、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 換算により、数平均分子量 (M_n) を算出した。

(2) アパタイトの含有量 (質量部/100 質量部熱可塑性樹脂)

樹脂組成物を $100 \pm 20^\circ\text{C}$ で 8 時間乾燥し冷却する。白金皿に、乾燥した樹脂組成物を 1 g とり、 $650 \pm 20^\circ\text{C}$ の電気炉で灰化し、冷却後、その質量を秤り、アパタイトの含有量を定量した。

(3) 原料、アパタイト原料液あるいはアパタイトの、カルシウム、または、カルシウムおよびカルシウム以外の金属とリンとのモル比 (Ca/P)、($\text{Ca+X}/\text{P}$)

原料、アパタイト原料液あるいはアパタイトのカルシウム、カルシウム以外の金属およびリンを定量し、モル比を算出した。例として、カルシウムとリンの定量方法を示す。カルシウム以外の金属の場合は、使用した金属の特性波長によって定量した。

(3-1) カルシウムの定量:

原料、アパタイト原料液あるいはアパタイト0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとした。装置はThermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長317.933nmにて定量した。

(3-2) リンの定量:

原料、アパタイト原料液あるいはアパタイト0.5gを秤量し濃硫酸を20ml加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素5mlを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2~3mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500mlとした。装置はThermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長213.618(nm)にて定量した。

(4) 広角X線回折

測定条件は以下のとおりである。

X線: 銅K α

波数: 0.1542nm

管電圧: 40KV

管電流: 200mA

走査速度: 4deg./min

発散スリット: 1deg.

散乱スリット: 1deg.

受光スリット: 0.15mm

(5) 透過型電子顕微鏡(TEM) 観察

成形品を用いて、Reichert-Nissei製クライオミクロトームを用いて約50nmの超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、日立製作所(株)製HF-2000用いて、5.0万倍の明視野像を撮影し、100個の粒子を任意に選択して、アパタイトの平均径または、平均厚みおよび平均アスペクト比を求めた。

(6) 樹脂組成物の物性

射出成形機（日精樹脂（株）PS40E）を用いて物性評価用の成形品を作成した。

(6-1) 曲げ弾性率 (Gpa) および曲げ強度 (Mpa)

ASTM D790に準じて行った。

(6-2) 引張り強度 (Mpa) および引張り伸度 (%)

ASTM D638に準じて行った。

(6-3) ノッチ付き Izod 衝撃強度 (J/m)

ASTM D256に準じて行った。

(6-4) 荷重たわみ温度 (°C)

ASTM D648に準じて行った。

(6-5) 表面外観

堀場製ハンディー光沢計IG320を用いて、JIS K7150に準じて60°グロスを測定した。

(6-6) 線膨張係数

Perkin-Elmer社製TMA-7を用いて、5.00°C/minの昇温速度で測定し、-23~80°Cの温度範囲で測定した。

(6-7) リワーク性

成形品（初期成形品）を粉砕機により粉砕し、得られた粉砕品を用いて成形を行った。この操作を更に4回繰り返し、最終的に得られた成形品（リワーク品）の引張り強度を測定し、

(リワーク品の引張り強度) / (初期成形品の引張り強度)
の引張り強度保持率で比較した。

針状アパタイトの製造例1

(製造例 a-1)

酢酸カルシウム一水和物300.0g (1.70モル) とリン酸トリエチル186.0g (1.02モル) とを、蒸留水1000mlに、40°Cの温度条件下で配

合し原料液とした。この原料液は、原料が溶媒に溶解した均一溶解溶液であった。その後、攪拌装置を有する5 Lオートクレープ中に原料液を入れ、250 rpmで攪拌しながら、窒素で十分置換した後、220℃に昇温した。この時の圧力は2.5 MPaであった。この状態を4時間保持し水熱合成を行った。その後、加熱をやめ室温まで冷却し、攪拌装置を停止し、白色懸濁液を抜き出した。得られた白色懸濁液を、濾過・水による洗浄を十分な回数、繰り返し行った後、80℃にて乾燥し白色粉末を得た。評価結果を表1に示す。

(製造例 a-2)

平均粒子径が100 nmの軽質炭酸カルシウム105.2 g (1.05 モル) を200 mlの蒸留水および分散剤として、ポリアクリル酸アンモニウム2.5 gを加え、安定な懸濁液とした。該炭酸カルシウムの懸濁液、およびリン酸トリエチル114.8 g (0.63 モル) とを、40℃の条件下、蒸留水1800 mlに配合し、原料液とした。この原料液は、白色であった。以後の操作は、製造例 a-1 同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

(製造例 a-3)

炭酸カルシウム49.8 g (0.498 モル) とリン酸トリエチル54.4 g (0.299 モル)、アジピン酸145.6 g (0.996 モル) を蒸留水2000 mlに、40℃以下の温度条件で配合し、原料液とした。この原料液は、白色の懸濁液であった。以後の操作は、製造例 a-1 同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

表 1

	単位	製造例 a-1	製造例 a-2	製造例 a-3
1.原料液の組成 (A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が 0.1 以下のカルシウム化合物		$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	a)CaCO_3
1)種類				
2)添加量	質量部	80	5.26	a)2.49
(B) リン酸あるいは亜リン酸エステル化合物		リン酸トリエチル	リン酸トリエチル	リン酸トリエチル
1)種類				
2)添加量	質量部	18.6	5.24	2.72
(C) 溶媒				
1)種類		水	水	水
2)添加量	質量部	100	100	100
その他添加物				
1)種類				アジピン酸
2)添加量	質量部			72.8
原料液の Ca/P	モル比	1.67	1.67	1.67
2.水熱合成条件				
1)温度	°C	220	220	220
2)圧力	Mpa	2.5	2.5	2.5
3.アパタイトの収率	%	100	90	95
4.アパタイト粒子の特性				
1)平均径(d)	nm	30	95	25
2)平均アスペクト比(L/d)		15	7	24
3)Ca/P	モル比	1.67	1.63	1.63

針状アパタイトの製造例 2

(製造例 b-1)

リン酸一水素カルシウム・二水和物 171.1 g (0.994 モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物 14.6 g (0.084 モル)、炭酸カルシウム 21.6 g (0.216 モル)、フッ化カルシウム 11.2 g (0.144 モル) を蒸留水 2000 ml に 40℃ 以下の温度条件で配合し、原料液とした。その後、攪拌装置を有する 5 L オートクレーブ中に原料液を入れ、250 rpm で攪拌しながら、窒素で十分置換した後、250℃ に昇温した。この時の圧力は 4.0 MPa であった。この状態を 5 時間保持し、水熱合成を行った。その後、加熱をやめ、室温まで冷却し、攪拌装置を停止し、白色懸濁液を抜き出した。得られた白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返し行った後、80℃ にて乾燥し、白色粉末を得た。評価結果を表 2 に示す。

(製造例 b-2)

リン酸一水素カルシウム・二水和物 150.4 g (0.874 モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物 14.7 g (0.085 モル)、炭酸カルシウム 33.6 g (0.336 モル)、フッ化カルシウム 11.2 g (0.144 モル) を蒸留水 2000 ml に 40℃ 以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、製造例 b-1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

(製造例 b-3)

リン酸一水素カルシウム・二水和物 129.3 g (0.752 モル)、リン酸マグネシウム第二・三水和物 4.4 g (0.025 モル)、炭酸カルシウム 12.8 g (0.128 モル)、フッ化カルシウム 10.0 g (0.128 モル) を蒸留水 2000 ml に 40℃ 以下の温度条件で配合し、原料液とした。以後の操作は、製造例 b-1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

(製造例 b-4)

塩化カルシウム 139.7 g (1.259 モル)、85% リン酸 124.5 g (1.080 モル)、ヨウ化銅 6.7 g (0.035 モル)、フッ化カルシウム 11.2 g (0.144 モル) を蒸留水 2000 ml に 40℃ 以下の温度条件で配合し、

原料液とした。以後の操作は、製造例 b-1 と同様にして実施した。評価結果を表 2 に示す。

表 2

	単位	製造例 b-1	製造例 b-2	製造例 b-3	製造例 b-4
1. 原料液の組成					
(D) リン酸カルシウム化合物及びそれ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じてカルシウム化合物					
1) 種類					
2) 添加量	質量部	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 a) 8.56 b) 1.08	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 a) 7.52 b) 1.68	a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3 a) 6.47 b) 0.64	a) CaCl_2 b) H_3PO_4 a) 6.99 b) 5.29
(E) カルシウム以外の金属化合物					
1) 種類		$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CuI
2) 添加量	質量部	0.73	0.74	0.22	0.34
(F) フッ素化合物					
1) 種類		CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2
2) 添加量	質量部	0.56	0.56	0.50	0.56
(C) 溶媒					
1) 種類		H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
2) 添加量	質量部	100	100	100	100
原料の (Ca + X) / P (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.33	1.50	1.33	1.33
原料の Ca / X (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	16.0	16.0	40.0	40.0
原料の (Ca + X) / F (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	5.0	5.0	4.0	4.0
2. 水熱合成条件					
1) 温度	℃	250	250	250	250
2) 圧力	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0
3. アパタイトの収率	%	100	100	100	85
4. アパタイト粒子の特性					
1) 平均径 (d)	nm	55	65	45	70
2) 平均アスペクト比 (L/d)		22	15	19	12
3) (Ca + X) / P (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.60	1.57	1.66	1.59

リン酸八カルシウム化合物の製造例

(製造例 c-1)

リン酸水素カルシウム二水和物 240.0 g (1.395 モル) と炭酸カルシウム 46.6 g (0.466 モル) を蒸留水 8000 ml に加えた。この懸濁液を 300 rpm で攪拌しながら 50℃ に加熱し、この状態を 8 時間保持した。その後、攪拌、加熱を止め、白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返した後、40℃ にて乾燥し、リン酸八カルシウム化合物粉末 (1) を得た。評価結果を表 3 に示す。

(製造例 c-2)

α -リン酸三カルシウム 80.0 g (0.258 モル) を 0.25 M の酢酸ナトリウム水溶液 4000 ml に加えた。この懸濁液を 300 rpm で攪拌しながら 50℃ に加熱し、この状態を 8 時間保持した。その後、攪拌、加熱を止め、白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返した後、40℃ にて乾燥し、リン酸八カルシウム化合物粉末 (2) を得た。評価結果を表 3 に示す。

表 3

	単位	製造例 c - 1	製造例 c - 2
1. 原料の組成			
1) 種類		a) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) CaCO_3	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2) 添加量	質量部	a) 3.0 b) 0.58	2.0
溶媒			
1) 種類		H_2O	H_2O
2) 添加量	質量部	100	100
2. 合成条件			
1) 温度	℃	50	50
2) 圧力	MPa	大気圧	大気圧
3) 反応時間	h	8	8
3. リン酸八カルシウムの収率	%	98	92
4) リン酸八カルシウム粒子の特性			
1) 平均厚み (d)	nm	35	45
2) 平均アスペクト比 (L/d)		33	27
3) 生成物 Ca/P	モル比	1.33	1.33

板状アパタイトの製造例

(製造例 d-1)

製造例 c-1 で得たリン酸八カルシウム化合物粉末 (1) 100.0 g を蒸留水 2000 ml に加え、この懸濁液を 300 rpm で攪拌しながら 60℃ に加熱し、この状態を 8 時間保持した。その後、攪拌、加熱を止め、白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返し行った後、80℃ にて乾燥し、白色粉末を得た。評価結果を表 4 に示す。

(製造例 d-2)

製造例 c-2 で得たリン酸八カルシウム化合物粉末 (2) を用いた以外は製造例 d-1 と同様に実施した。評価結果を表 4 に示す。

(製造例 d-3)

製造例 c-1 で得たリン酸八カルシウム化合物粉末 (1) 100.0 g を蒸留水 2000 ml に加え原料液とした。その後、攪拌装置を有する 5 L オートクレーブ中に原料液を入れ、300 rpm で攪拌しながら、窒素で十分置換した後、220℃ に昇温した。この時の圧力は 2.5 MPa であった。この状態を 2 時間保持し、水熱合成を行った。その後、加熱をやめ室温まで冷却し、攪拌装置を停止し、白色懸濁液を抜き出した。得られた白色懸濁液を濾過、蒸留水による洗浄を十分な回数繰り返し行った後、80℃ にて乾燥し、白色粉末を得た。評価結果を表 4 に示す。

(製造例 d-4)

製造例 c-1 で得たリン酸八カルシウム化合物粉末 (1) 100.0 g、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸の等モル塩 5.0 g (19.1 ミリモル) を蒸留水 2000 ml に加えた。以後の操作は製造例 d-1 と同様に行い、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の少なくともいずれかが付着した白色粉末を得た。評価結果を表 4 に示す。

(製造例 d-5)

製造例 c-1 で得たリン酸八カルシウム化合物粉末 (1) 100.0 g をるつぼに入れて、酸素雰囲気下、180℃ のオープンに 1 時間保持した。その後、め

のう乳鉢にて粉碎した。評価結果を表 4 に示す。

表 4

	単位	製造例 d - 1	製造例 d - 2	製造例 d - 3	製造例 d - 4	製造例 d - 5
1. 使用リン酸八カルシウム						
1) 種類		(1)	(2)	(1)	(1)	(1)
2) 添加量	質量部	5	5	5	5	-
溶媒						
1) 種類		H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	-
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	-
2. 合成条件						
1) 温度	℃	60	60	220	60	180
2) 圧力	MPa	大気圧	大気圧	2.5	大気圧	大気圧
3) 反応時間	h	8	8	2	8	1
3. アパタイトの収率	%	95	95	90	95	98
4. アパタイトの特性						
1) 平均厚み(d)	nm	35	44	47	44	45
2) 平均アスペクト比(L/d)		32	25	28	30	32
3) 生成物 Ca/P	モル比	1.59	1.60	1.61	1.57	1.41

[実施例 1]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

[実施例 2]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 a-3 の針状アパタイト (a-3) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

[実施例 3]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 b-3 の針状アパタイト (b-3) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

[実施例 4]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 50 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

[実施例 5]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 100 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

[実施例 6]

ポリアミド 66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300) 100 質量部に対して、製造例 d-1 の板状アパタイト (d-1) を 10 質量部になるよう

に混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔実施例7〕

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、製造例d-4で得た板状アパタイト（d-4）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔実施例8〕

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、製造例d-5の板状アパタイト（d-5）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔実施例9〕

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト（d-1）を50質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔実施例10〕

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト（d-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔実施例11〕

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、製造例c-1のリン酸八カルシウム化合物（c-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表5に示す。

〔比較例 1〕

実施例 1 から 11 で用いたポリアミド 66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）を評価した。評価結果を表 5 に示す。

〔比較例 2〕

ポリアミド 66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100 質量部に対して、太平化学産業（株）製ヒドロキシアパタイト HAP-200（平均径 0.4 ミクロン、平均長 2 ミクロンの六角柱状結晶）を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製 TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 5 に示す。

表 5

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
1.樹脂														
1)種類		PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66
2)添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2.添加無機物														
1)種類		a-1	a-3	b-3	a-1	a-1	d-1	d-4	d-5	d-1	d-1	c-1		太平洋化学 (株) 品
2)添加量	質量部	10	10	10	50	100	10	10	10	50	100	10		10
3)平均径または厚み(d) 4)平均アスペクト比 (L/d)	nm	30	25	45	30	30	35	44	45	35	35	35		400
3.樹脂の特性														5
アバタイト含有量 (樹脂100質量部 に対して)		10	10	10	50	100	10	10	10	50	100	9.7		10
樹脂中のアバタイトの 平均径または厚み(d)	nm	30	25	45	30	30	35	43	42	35	34	33		390
樹脂中のアバタイトの 平均アスペクト比(L/d)		15	24	18	15	15	30	28	30	29	26	29		3
1)曲げ弾性率	Gpa	4.15	4.25	4.20	5.50	6.50	4.30	4.25	4.30	5.57	6.55	4.20	2.75	3.65
2)曲げ強度	Mpa	158	162	160	175	214	160	165	157	178	215	161	118	140
3)引張強度	Mpa	92	94	90	100	120	90	96	89	110	220	97	79	65
4)引張伸び	%	17	17	16	10	7	15	17	14	11	6	17	25	4
5)ノッチ付きIzod (J/m)		60	60	60	82	95	60	62	60	55	50	62	50	35
6)荷重たわみ温度 (1.82Mpa)	(°C)	130	132	128	240	240	130	132	130	240	240	135	75	80
7)表面外観 (60°グロス)		90	90	90	85	80	80	80	80	75	70	90	93	65
8)線膨張係数 : 射出流動方向	(×10 ⁻⁶)	5.2	5.0	5.4	4.2	3.0	5.0	5.0	5.0	3.5	3.0	4.8	8.4	7.0
9)リワーク性 : 引張強度保持率	%	97	97	97	95	93	90	90	90	88	85	90	98	75

PA66 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1300)

[実施例 1 2]

ポリアミド 6 (宇部興産 (株) 製: SF1013A) 100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[実施例 1 3]

ポリアミド 6 1 2 の製造

ヘキサメチレンジアミンとドデカン酸の等モル固体塩から 20 Kg と純水 20 Kg を 70 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。十分に窒素で置換した後、温度を室温から 220℃まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして 18 Kg/cm² になるが、圧力が 18 Kg/cm² 以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を 1 時間続けた。その後、内温が 270 度に達した時点で水を系外に除去しながら 1 時間かけて大気圧まで圧力を下げ、その後加熱を止め、下部ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ポリアミド 6 1 2 を得た。硫酸溶解相対粘度法による η_r は 2.15 であった。

上記ポリアミド 6 1 2、100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[実施例 1 4]

ポリアミド 6 6 / ポリアミド 6 I の製造

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 10.5 Kg とヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル塩 4.5 kg と純水 20 Kg を 70 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以降の操作は実施例 1 3 記載のポリアミドの製造方法と同様に行い、ポリアミド 6 6 / ポリアミド 6 I を得た。GPC による数平均分子量は 10500 であった。

上記ポリアミド 6 6 / ポリアミド 6 I、100 質量部に対して、製造例 a-1

の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[実施例 15]

ポリアミド 66 / ポリアミド 6 の製造

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 1.2 Kg と ϵ -カプロラクタム 1.2 Kg と純水 20 Kg を 70 L のオートクレープ中に仕込みよく攪拌した。以降の操作は実施例 13 記載のポリアミドの製造方法と同様に行い、ポリアミド 66 / ポリアミド 6 を得た。GPC による数平均分子量は 13000 であった。

上記ポリアミド 66 / ポリアミド 6、100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[実施例 16]

ポリアミド 66 / ポリアミド 6 / ポリアミド 6 I の製造

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 1.2 Kg と ϵ -カプロラクタム 0.75 Kg、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル塩 2.25 Kg さらに、純水 20 Kg を 70 L のオートクレープ中に仕込みよく攪拌した。以降の操作は実施例 13 記載のポリアミドの製造方法と同様に行い、ポリアミド 66 / ポリアミド 6 / ポリアミド 6 I を得た。GPC による数平均分子量は 12500 であった。

上記ポリアミド 66 / ポリアミド 6 / ポリアミド 6 I、100 質量部に対して、製造例 a-1 の針状アパタイト (a-1) を 10 質量部になるように混合し、二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 TEM35) を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 6 に示す。

[比較例 3]

実施例 12 で用いたポリアミド 6 (宇部興産 (株) 製: SF1013A) を評価した。評価結果を表 6 に示す。

[比較例 4]

実施例 1 3 で合成したポリアミド 6 1 2 を評価した。評価結果を表 6 に示す。

[比較例 5]

実施例 1 4 で合成したポリアミド 6 6 /ポリアミド 6 I を評価した。評価結果を表 6 に示す。

[比較例 6]

実施例 1 5 で合成したポリアミド 6 6 /ポリアミド 6 を評価した。評価結果を表 6 に示す。

[比較例 7]

実施例 1 6 で合成したポリアミド 6 6 /ポリアミド 6 /ポリアミド 6 I を評価した。評価結果を表 6 に示す。

表6

	単位	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
1. 樹脂											
1) 種類		PA6	PA612	PA66/PA6I	PA66/PA6	PA66/PA6/P A6I	PA6	PA612	PA66/PA6I	PA66/PA6	PA66/PA6/P A6I
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. 添加無機物											
1) 種類		a-I	a-I	a-I	a-I	a-I					
2) 添加量	質量部	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0
(樹脂100質量部 に対して)											
3) 平均径または厚み(d)	nm	30	30	30	30	30					
4) 平均アスペクト比 (L/d)		15	15	15	15	15					
3. 樹脂の特性											
アバタイト含有量		10	10	10	10	10	0	0	0	0	0
(樹脂100質量部 に対して)											
樹脂中のアバタイトの 平均径または厚み(d)	nm	30	30	30	30	30					
樹脂中のアバタイトの 平均アスペクト比(L/d)		15	15	15	15	15					
1) 曲げ弾性率	Gpa	3.90	3.30	3.80	3.85	4.00	2.50	1.75	3.15	2.50	2.70
2) 引張強度	Mpa	88	86	90	88	95	73	56	90	75	80
3) 引張伸び	%	25	23	10	20	11	200	26	20	25	24
4) ノッチ付きIzod	(J/m)	59	45	40	43	40	56	35	50	50	45

PA6 (宇部興産 (株) 製: SF1013A)

[実施例 17]

ポリフェニレンエーテル（旭化成（株）製：ザイロン（登録商標）500H）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[実施例 18]

ポリオキシメチレン（旭化成（株）製：テナック（登録商標）C4520）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表7に示す。

[実施例 19]

ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製：トレコン（登録商標）1401-X34）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[実施例 20]

芳香族ポリカーボネート（三菱化学（株）製：ユーピロン（登録商標）S2000）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[実施例 21]

ポリフェニレンサルファイド（東レ（株）製：ライトン（登録商標）M2588）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[実施例 22]

ポリプロピレン（モンテル・エスディーケイ・サンライズ（株）製：PM671A）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

〔実施例23〕

ポリスチレン（M&Aスチレン（株）製HIPS：スタイロン（登録商標）470A）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

〔実施例24〕

メタクリル樹脂（旭化成（株）製：デルペット（登録商標）SR6500）100質量部に対して、製造例a-1の針状アパタイト（a-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

〔実施例25〕

ポリフェニレンエーテル（旭化成（株）製：ザイロン（登録商標）500H）100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト（d-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

〔実施例26〕

ポリオキシメチレン（旭化成（株）製：テナック（登録商標）C4520）100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト（d-1）を10質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表7に示す。

〔実施例27〕

ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製：トレコン（登録商標）1401

—X34) 100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト(d-1)を10質量部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[実施例28]

ポリトリメチルテレフタレート(シェル社製:CP-BR)100質量部に対して、製造例d-1の板状アパタイト(d-1)を10質量部になるように混合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35)を用いて、熔融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表7に示す。

[比較例8]

実施例17、25で用いた、ポリフェニレンエーテルを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例9]

実施例18、26で用いた、ポリオキシメチレンを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例10]

実施例19、27で用いた、ポリブチレンテレフタレートを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例11]

実施例20で用いた、芳香族ポリカーボネートを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例12]

実施例21で用いた、ポリフェニレンサルファイドを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例13]

実施例22で用いた、ポリプロピレンを評価した。この樹脂の評価結果を表8に示す。

[比較例14]

実施例 2 3 で用いた、ポリスチレンを評価した。この樹脂の評価結果を表 8 に示す。

[比較例 1 5]

実施例 2 4 で用いた、メタクリル樹脂を評価した。この樹脂の評価結果を表 8 に示す。

[比較例 1 6]

実施例 2 8 で用いた、ポリトリメチルテレフタレートを評価した。この樹脂の評価結果を表 8 に示す。

表 7

	単位	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28
1. 樹脂													
1) 種類		PPE	POM	PBT	PC	PPS	PP	PS	メタクリル樹脂	PPE	POM	PBT	PTT
2) 添加量 質量部		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. 添加無機物													
1) 種類		a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	d-1	d-1	d-1	d-1
2) 添加量 (樹脂100質量部に対し 質量部)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3) 平均径または厚み(d)	nm	30	30	30	30	30	30	30	30	35	35	35	35
4) 平均アスペクト比 (l/d)		15	15	15	15	15	15	15	15	32	32	32	32
3. 樹脂の特性													
アバタイト含有量 (樹脂100質量部 に対して)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
樹脂中のアバタイトの 平均径または厚み(d)	nm	30	30	30	30	30	30	30	30	35	35	35	35
樹脂中のアバタイトの 平均アスペクト比(l/d)		15	15	15	15	15	15	15	15	30	35	35	35
1) 曲げ弾性率	Gpa	3.10	3.50	3.30	3.10	4.50	2.00	3.00	2.00	3.10	3.50	3.30	3.30
2) 引張強度	Mpa	60	70	65	70	95	40	30	40	60	70	65	75
3) ノッチ付きIzod (1/m)		100	50	35	800	20	110	75	67	100	50	35	39
4) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa)	(°C)	135	125	75	150	>260	-	-	-	135	125	75	75

PPE (旭化成 (株) 製: ギイロン (登録商標) 500H) POM (旭化成 (株) 製: デナック (登録商標) C4520) PBT (東レ (株) 製: トレコン (登録商標) 1401-X34) PC (三菱化学 (株) 製: ユーピロン (登録商標) S2000) PPS (東レ (株) 製: ライトン (登録商標) M2588) PP (モンテル・エス・ディー・ケイ・サンライズ (株) 製: PM671A) PS (M&A スチレン (株) 製: HIPS: スタイロン (登録商標) 470A) メタクリル樹脂 (旭化成 (株) 製: デルベット (登録商標) SR6500) PTT (シェル社製: CP-BR)

表 8

	単位	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
1. 樹脂										
1) 種類		PPE	POM	PBT	PC	PPS	PP	PS	メタクリル 樹脂	PTT
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. 樹脂の特性										
1) 曲げ弾性率	Gpa	2.35	2.60	2.50	2.30	3.70	1.25	2.30	1.50	2.60
2) 引張強度	Mpa	49	61	54	62	84	30	21	30	64
3) ノッチ付き Izod	(J/m)	147	59	39	870	20	120	78	70	39
4) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa)	(°C)	120	110	60	136	230	-	-	-	-

PPE (旭化成 (株) 製: ギイロン (登録商標) 500H) POM (旭化成 (株) 製: テナック (登録商標) C4520) PBT (東レ (株) 製: トレコン (登録商標) 1401-X34) PC (三菱化学 (株) 製: ユーピロン (登録商標) S2000) PPS (東レ (株) 製: ライトン (登録商標) M2588) PP (モンデル・エスディ・ケイ・サンライズ (株) 製: PM671A) PS (M&A スチレン (株) 製: HIPPS: スタイロン (登録商標) 470A) メタクリル樹脂 (旭化成 (株) 製: デルベット (登録商標) SR6500) PTT (シエル社製: CP-BR)

[実施例 29]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた製造例 a-1 で得た針状アパタイト 65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。十分に窒素で置換した後、温度を室温から 220℃まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして 18 Kg/cm² になるが、圧力が 18 Kg/cm² 以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を 1 時間続けた。その後、内温が 270 度に達した時点で水を系外に除去しながら 1 時間かけて大気圧まで圧力を下げ、その後加熱を止め、系を密封してから室温まで冷却した。オートクレーブを開け、約 1.5 Kg のポリマーを取出し、粉砕機により粉砕した。こうして得られたポリアミド樹脂組成物は、粉砕品、射出成形品として評価した。評価結果を表 9 に示す。

[実施例 30]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた製造例 a-3 で得た針状アパタイト 65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 29 と同様に行った。評価結果を表 9 に示す。

[実施例 31]

本実施例では、製造方法 a-3 による針状アパタイトの合成と、それに続いて、ポリアミドの重合を連続的に行った。

まず、攪拌装置付きの 2 基の 5 L オートクレーブを上下に配置し、上に位置するオートクレーブ (a) の底部と、下に位置するオートクレーブ (b) の上部を配管により接続し、該配管にバルブを取り付けた装置を用いて行った。

まず、オートクレーブ (a) に、炭酸カルシウム 49.8 g (0.498 モル) とリン酸トリエチル 54.4 g (0.299 モル)、アジピン酸 145.6 g (0.996 モル) を蒸留水 2000 ml に、23℃の温度条件で配合し、アパタイト原料液とした。その後、250 rpm で攪拌しながら、窒素で十分置換した後、密閉状態で、220℃に昇温した。この時の圧力は 2.5 MPa であった。この状態で 4 時間保持した。これによって、製造方法 a-3 と同じ針状アパタイトを

含有するスラリーを調整した。

一方、オートクレーブ (b) には、前もって、ヘキサメチレンジアミン 115.7 g (0.996 モル) とポリアミド原料として、869 g のヘキサメチレンジアミン・アジピン酸等モル固体塩を、50℃の蒸留水 869 ml に溶解した水溶液を仕込み、十分窒素で置換し、加圧窒素により 1.8 Mpa に加圧し、250 rpm で攪拌した状態で保持した。

オートクレーブ (a) での針状アパタイトの水熱合成が完了した後、オートクレーブ (a) の攪拌を停止し、オートクレーブ (b) との接続部のバルブをゆっくり開放し、オートクレーブ (a) 中の懸濁液をオートクレーブ (b) に送った。送液後のオートクレーブ (b) の内温は、150℃になった。オートクレーブ (b) の圧力をゲージ圧にして 1.8 Mpa まで下げ、その後、温度を 270℃まで昇温した。この際、オートクレーブ (b) 内の圧力が、ゲージ圧にして 1.8 Mpa を越えないように水を系外に除去しながら加熱を 1 時間続けた。その後、約 1 時間をかけ圧力を大気圧まで下げ、オートクレーブ (b) の底部ノズルから重合物をストランド状に取り出し、水冷、カッティングを行いペレットを得た。得られたペレットを 80℃の窒素気流中で 24 時間乾燥した後、成形し、成形品を得た。得られた成形品の物性測定結果を表 9 に示す。

[実施例 32]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた製造例 d-1 で得た板状アパタイト 65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 29 と同様に行った。評価結果を表 9 に示す。

[実施例 33]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた製造例 d-4 で得た板状アパタイト 65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 29 と同様に行った。評価結果を表 9 に示す。

[実施例 34]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた製造例 c-1 で得たリン酸八カルシウム 65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 29 と同様に行った。評価結果を表 9 に示す。

[比較例 17]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、純水 200 g に懸濁させた太平化学産業（株）製ヒドロキシアパタイト HAP-200（平均径 0.4 ミクロン、平均長 2 ミクロンの六角柱状結晶）65.0 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 24 と同様に行った。評価結果を表 9 に示す。

表 9

	単位	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	比較例 17
1. 樹脂原料								
1) 種類		PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100
2. 添加物無機物								太平洋化学 (株) 品
1) 種類		a-1	a-3	a-3	d-1	d-4	c-1	
2) 添加量								
(樹脂原料100質量部 に対して)	質量部	4.3	4.3	4.6	4.3	4.3	4.3	4.3
3) 平均径または厚み(d)	nm	30	25	25	35	44	35	200
4) 平均アスペクト比 (L/d)		15	24	24	32	30	33	5
3. 樹脂組成物の特性								
樹脂の数平均分子量 Mn		19500	13000	13100	12700	13700	12500	13000
アパタイト含有量 (樹脂100質量部 に対して)	質量部	5	5	5	5	5	5	5
樹脂中のアパタイトの 平均径または厚み(d)	nm	30	25	25	34	42	31	395
樹脂中のアパタイトの 平均アスペクト比(L/d)		15	24	24	30	29	29	5
1) 曲げ弾性率	Gpa	3.45	3.50	3.55	3.63	3.62	3.60	3.40
2) 曲げ強度	Mpa	132	136	137	136	137	138	130
3) 引張強度	Mpa	88	90	92	85	88	92	65
4) 引張伸び	%	18	17	17	14	16	17	8
5) ノッチ付き Izod	(J/m)	55	54	55	50	55	55	35
6) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa)	(°C)	95	94	95	95	95	95	85
7) 表面外観 (60° グロス)		90	90	90	90	90	90	75
8) 線膨張係数 : 射出流動方向	($\times 10^{-5}$)	5.5	5.2	5.0	5.2	5.1	5.1	7.8
9) リラック性 : 引張強度保持率	%	97	98	98	90	89	90	75

[実施例 35]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 85.7 g、リン酸マグネシウム第二三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 7.4 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 10.8 g とフッ化カルシウム (CaF_2) 5.6 g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン 5.7 g を加えて、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。十分窒素で置換した後、温度を室温から 220℃ まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして 18 Kg/cm² になるが、圧力が 18 Kg/cm² 以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を 1 時間続けた。その後、内温が 270 度に達した時点で水を系外に除去しながら 1 時間かけて大気圧まで圧力を下げ、その後加熱を止め、系を密封してから室温まで冷却した。オートクレーブを開け、約 1.5 Kg のポリマーを取出し、粉碎機により粉碎した。こうして得られたポリアミド樹脂組成物は、粉碎品、射出成形品として評価した。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

[実施例 36]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 84.8 g、リン酸マグネシウム第二三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 8.4 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 18.9 g とフッ化カルシウム (CaF_2) 6.3 g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン 5.7 g を加えて、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

[実施例 37]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 171.2 g、リン酸マグネシウム第二三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 14.7 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 21.6 g とフッ化カルシウム

(CaF_2) 11.2 g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン 5.7 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

[実施例 38]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 85.7 g、リン酸マグネシウム第二三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 7.4 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 10.8 g とフッ化カルシウム (CaF_2) 5.6 g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン 5.7 g を加えて、5 L のオートクレーブ中に仕込み、窒素で十分置換した後 80 度に加熱して 0.5 時間よく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

[実施例 39]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 85.7 g、リン酸マグネシウム第二三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 7.4 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 10.8 g とフッ化カルシウム (CaF_2) 5.6 g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン 5.7 g を加えて、5 L のオートクレーブ中に仕込み、窒素で十分置換した後 150 度に加熱して 1 時間よく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

[実施例 40]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩 1.5 Kg、純水 1.5 Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 75.0 g、塩化鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 6.8 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 5.3 g、フッ化カルシウム (CaF_2) 4.5 g を、5 L のオートクレーブ中に仕込み、十分窒素で置換した後 150 度に加熱して 1 時間よく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 1

1に示す。

[実施例41]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩1.5Kg、純水1.5Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)75.0g、臭化銅(CuBr_2)7.7g、純水200gに懸濁させた炭酸カルシウム(CaCO_3)5.3g、フッ化カルシウム(CaF_2)4.5gを、5Lのオートクレーブ中に仕込み、十分窒素で置換した後150度に加熱して1時間よく攪拌した。以後の操作は実施例35と同様に行った。評価結果を表10及び11に示す。

[実施例42]

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩1.05Kgとヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル塩0.45kg、純水1.5Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)85.7g、リン酸マグネシウム第二三水和物($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)7.4g、純水200gに懸濁させた炭酸カルシウム(CaCO_3)10.8gとフッ化カルシウム(CaF_2)5.6g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン5.7gを加えて、5Lのオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例35と同様に行った。評価結果を表10及び11に示す。

[実施例43]

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩1.2Kg、 ϵ -カプロラクタム0.12Kg、純水1.5Kg、リン酸一水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)85.7g、リン酸マグネシウム第二三水和物($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)7.4g、純水200gに懸濁させた炭酸カルシウム(CaCO_3)10.8gとフッ化カルシウム(CaF_2)5.6g、さらに分子量調整用として原料の一部であるヘキサメチレンジアミン5.7gを加えて、5Lのオートクレーブ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例35と同様に行った。評価結果を表10及び11に示す。

[比較例18]

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル固体塩1.5Kg、純水1.5

K g、リン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 75.0 g、純水 200 g に懸濁させた炭酸カルシウム (CaCO_3) 29.0 g を、5 L のオートクレープ中に仕込みよく攪拌した。以後の操作は実施例 35 と同様に行った。評価結果を表 10 及び 11 に示す。

表10

	単位	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	比較例 18
1原料液の組成 1) アパタイト原料		a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)FeCl ₃ ・ 4H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)CuBr ₂	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O	a)CaHPO ₄ ・2H ₂ O b)CaCO ₃ c)CaF ₂ d)MgHPO ₄ ・3H ₂ O
2) 添加量 (樹脂原料100質量部 に対して)	質量部	a)5.71 b)0.72 c)0.37 d)0.49	a)5.65 b)1.26 c)0.42 d)0.56	a)11.4 b)1.44 c)0.74 d)0.98	a)5.71 b)0.72 c)0.37 d)0.49	a)5.71 b)0.72 c)0.37 d)0.49	a)5.00 b)0.35 c)0.30 d)0.45	a)5.00 b)0.35 c)0.30 d)0.51	a)5.71 b)0.72 c)0.37 d)0.49	a)5.71 b)0.72 c)0.37 d)0.49	a)5.00 b)1.93
原料の (Ca + X) / P (Xはカルシウム 以外 の金属)	モル比	1.33	1.50	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.67
原料の Ca / X (Xはカルシウム 以外 の金属)	モル比	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	-
2.樹脂原料 1)種類		PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66/PA6I	PA66/PA6	PA66
2)添加量		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 11

	単位	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
3. 樹脂組成物の特性											
樹脂の数平均分子量 M_n	質量部	13700	14100	13300	14500	12100	11900	12500	13000	14900	
アバタイト含有量 (樹脂100質量部に対して)		5.5	5.4	10.4	5.5	5.5	5.4	5.3	5.4	5.1	
アバタイト粒子の特性											
樹脂中のアバタイトの平均径 または厚み (d)	nm	20	50	24	17	14	20	23	21	55	
樹脂中のアバタイトの 平均アスペクト比 (a/d)		16	11	15	17	18	14	13	15	1.5	
(Ca + X) / P (Xはカルシウム以外の金属)	モル比	1.60	1.63	1.57	1.63	1.64	1.61	1.63	1.61	1.67	
1) 曲げ弾性率	Gpa	3.73	3.63	4.45	3.73	3.75	3.46	3.65	3.6	3.30	
2) 曲げ強度	Mpa	140	135	165	142	145	133	133	134	125	
3) 引張強度	Mpa	88	86	93	90	93	90	90	90	83	
4) 引張伸び	%	19	16	15	16	16	15	12	19	18	
5) ノッチ付き Izod	(J/m)	54	51	55	55	55	50	45	55	50	
6) 荷重たわみ温度 (1.82Mpa)	(°C)	95	90	130	95	96	88	90	89	85	
7) 表面外観 (60° グロス)		90	90	90	90	90	90	95	95	90	
8) 線膨張係数 : 射出流動方向	($\times 10^{-5}$)	5.8	6.1	5.0	5.8	5.7	6.2	6.0	6.2	7.5	
9) リワーク性 : 引張強度保持率	%	97	96	95	97	97	95	95	96	97	

[実施例 4 4]

使用ポリフェニレンエーテルの製造

底部に酸素吹き込み口を有し、温調用ジャケットのある 10 リットルの反応槽に、トルエン 7.67 kg と 2,6-ジメチルフェノール 2.19 kg を入れ、更に酸化銅 2.8 g、臭化水素 47 質量%水溶液 10.8 g、ブチルジメチルアミン 84 g、ジブチルアミン 33 g 及びジ-*t*-butyl-ブチルエチレンジアミン 7 g を入れ、40℃に温調し、攪拌しつつ酸素を吹き込み、重合を開始した。2 時間後、粘調になった重合液を取り出し、メタノール中に滴下し、再沈殿させ濾別した。その固形物を、さらにメタノールで洗浄した後、濾別し、140℃で 2 時間真空乾燥した後、白色粉体状のポリフェニレンエーテルを得た。この粉体のクロロホルム溶液 (0.5 g/dl) の 30℃測定での還元粘度は、0.52 であった。

ポリアミド/ポリフェニレンエーテルアロイ品の製造

320℃から 280℃にシリンダー温度を設定した、上流側と下流側にそれぞれ供給口のある同方向回転二軸押出機 (ZSK-40: ウェルナー&フライデラー社製: ドイツ国) の上流側供給口より、上記の合成したポリフェニレンエーテル 30 質量部、相溶化剤として無水マレイン酸 (クリスタル MAN: 日本油脂 (株) 社製: 以下単に MAH と略する) 0.15 質量部、及び耐衝撃補強剤として水素添加スチレン-ブタジエン共重合体 (クレイトン (登録商標) G1651: シェル社製: 以下単に HTR と称する) 7 質量部を供給し、下流側供給口より実施例 36 で得たポリアミド、64 質量部を供給し、スクリー回転数 300 rpm で熔融混練し、樹脂組成物を得た。評価結果を表 12 に示す。

塗装評価は以下のごとく行った。

得られた樹脂組成物を用いて、成形機 (日精樹脂 (株) 製 FN3000) の金型温度を 80℃に設定し、射出 17 秒、冷却 20 秒の射出成形条件で、長さ 90 mm・幅 60 mm・厚み 3 mm の塗装評価用の平板成形品を得た。

平板への塗装は、特開昭 60-65035 号公報記載の方法に準じて実施した。より具体的には、平板に、エポキシ系塗料を専用シンナーで希釈し、スプレーガ

ンで塗布し、室温で30分放置後、150℃×30分間、加熱硬化することによって行った。

塗装密着性は、上記塗装済み平板をJIS K5400-1979に準じ、1mm角の碁盤目試験を行い100目の内の剥離しない碁盤目の数を求めた。塗装外観は、目視にて塗装表面の外観を評価した。判定結果は以下の様に表した。

○：外観良好である。△外観不良部分が一部ある。×外観不良部分が多い。

評価結果を表12に示す。

[比較例19]

ポリアミドとして、ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）を使用した以外は実施例44と同様に行った。評価結果を表12に示す。

本比較例のように、単に非強化のポリアミド66をポリフェニレンエーテルとアロイ化した場合には、耐衝撃性にすぐれるものの、寸法安定性が低く、例えば自動車外板のような大型成型品では成形後の寸法変化が大きく、自動車本体の組立行程に際して問題が生じる場合がある。また、塗装密着性がないために、樹脂表面に対して何らかの表面処理を必要としてコストがかさむ可能性がある。

[比較例20]

ポリアミドとして、比較例17で作成したポリアミドを使用した以外は実施例44と同様に行った。評価結果を表12に示す。

本比較例のように、平均アスペクト比が十分でなく、かつ平均径が大きいアパタイトの粒子を分散させたポリアミドをポリフェニレンエーテルとアロイ化した場合には、強度、剛性、寸法安定性など十分な補強、改良が見ることができない。

[比較例21]

使用ポリアミドの製造

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して、膨潤性フッ素雲母（コープケミカル（株）製：MAE-100）を5質量部になるように混合し、二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いて、熔融混練し、ポリアミド樹脂組成物を得た。

ポリアミド／ポリフェニレンエーテルアロイ品の製造

上記ポリアミドを使用した以外は実施例 4 4 と同様にポリアミド／ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。評価結果を表 1 2 に示す。

本比較例のように、従来の無機フィラーを分散させたポリアミドをポリフェニレンエーテルとアロイ化した場合には、強度、剛性が改善され、若干寸法安定性が向上するものの、著しく耐衝撃性が減少し、特に自動車関連の部品として使用する場合には材料がもろく、問題が生じる場合がある。

表 1 2

	単位	実施例 4 4	比較例 1 9	比較例 2 0	比較例 2 1
樹脂の特性					
総樹脂量 100 質量部に 対するフィラーの量	質量部	3.2	0	3.2	2.0
樹脂中のフィラーの平均 径または厚み(d)	nm	20	-	400	1
樹脂中のフィラーの平均 アスペクト比(L/d)		16	-	5	1000
1) 曲げ弾性率	Gpa	2.80	2.52	2.60	3.00
2) 曲げ強度	Mpa	95	90	90	100
3) 引張強度	Mpa	65	64	64	65
4) 引張伸度	%	40	34	35	4.6
5) ノッチ付き Izod	(J/m)	190	530	180	45
6) 荷重たわみ温度 (0.46Mpa)	(°C)	205	205	205	196
7) 線膨張係数 : 射出流動方向	($\times 10^{-5}$)	6.5	8.2	7.9	7.4
塗装密着性 (剥離しない基盤目)	100/100	97/100	0/100	0/100	0/100
塗装外観		○	○	△	×

[実施例 4 5]

ポリアミド 6 6 (旭化成 (株) 製: レオナ (登録商標) 1 3 0 0) 1 0 0 質量部に対して製造例 a - 1 で得た針状アパタイト 1 0 質量部とガラス短繊維 (旭ファイバーガラス (株) 製: J A 4 1 6) 1 5 質量部を二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 T E M 3 5) を用いてシリンダー温度 2 9 0 °C、回転数 2 5 0 r p m、レート 4 0 K g / h で熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、針状アパタイト、ガラス短繊維はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表 1 3 に示す。

[実施例 4 6]

添加するアパタイトとして、製造例 d - 1 で得た板状アパタイトを使用した他は実施例 4 5 と同様に行い、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の評価結果を表 1 3 に示す。

[実施例 4 7]

実施例 6 で得た、製造例 d - 1 で得た板状アパタイトをあらかじめ熔融混練したポリアミド樹脂組成物 1 0 0 質量部に対してガラス短繊維 (旭ファイバーガラス (株) 製: J A 4 1 6) 1 5 質量部を二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 T E M 3 5) を用いてシリンダー温度 2 9 0 °C、回転数 2 5 0 r p m、レート 4 0 K g / h で熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、ガラス短繊維はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表 1 3 に示す。

[実施例 4 8]

実施例 1 4 で合成したポリアミド 6 6 / ポリアミド 6 I、1 0 0 質量部に対して製造例 d - 1 で得た板状アパタイト 1 0 質量部とガラス短繊維 (旭ファイバーガラス (株) 製: J A 4 1 6) 5 0 質量部を二軸押出機 (東芝機械 (株) 製 T E M 3 5) を用いてシリンダー温度 2 9 0 °C、回転数 2 5 0 r p m、レート 4 0 K g / h で熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、針状アパタイト、ガラス短繊維はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表 1 3 に示す。

[実施例 4 9]

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して製造例a-1で得た針状アパタイト10質量部と無水マレイン酸変性ゴム成分（旭化成（株）製：タフテック（登録商標）M1943）25質量部を二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いてシリンダー温度290℃、回転数250rpm、レート40Kg/hで熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、針状アパタイト、ゴム成分はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表13に示す。

[実施例50]

実施例6で得た、製造例a-1で得た針状アパタイトをあらかじめ熔融混練したポリアミド樹脂組成物100質量部に対して無水マレイン酸変性ゴム成分（旭化成（株）製：タフテック（登録商標）M1943）25質量部を二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いてシリンダー温度290℃、回転数250rpm、レート40Kg/hで熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、ゴム成分はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表13に示す。

[比較例22]

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対してガラス短繊維（旭ファイバーガラス（株）製：JA416）15質量部を二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いてシリンダー温度290℃、回転数250rpm、レート40Kg/hで熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、ガラス短繊維はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表13に示す。

[比較例23]

ポリアミド66（旭化成（株）製：レオナ（登録商標）1300）100質量部に対して無水マレイン酸変性ゴム成分（旭化成（株）製：タフテック（登録商標）M1943）25質量部を二軸押出機（東芝機械（株）製TEM35）を用いてシリンダー温度290℃、回転数250rpm、レート40Kg/hで熔融混練し、樹脂組成物を得た。なお、ゴム成分はサイドフィーダーより投入した。得られた樹脂組成物の評価結果を表13に示す。

表 13

	単位	実施例 4 5	実施例 4 6	実施例 4 7	実施例 4 8	実施例 4 9	実施例 5 0	比較例 2 2	比較例 2 3
1. 樹脂									
1) 種類		PA66	PA66	PA66	PA66/PA6 I	PA66	PA66	PA66	PA66
2) 添加量	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100
2. 添加無機物									
1) 種類		a-1	d-1	d-1	d-1	a-1	a-1	-	-
2) 添加量 (樹脂100質量部 に対して)		10	10	10	10	10	10	-	-
1) 種類		GF	GF	GF	GF	ゴム	ゴム	GF	ゴム
2) 添加量 (樹脂100質量部 に対して)	質量部	15	15	15	50	25	25	15	25
3. 樹脂組成物の特性									
樹脂中のアパタイトの 平均径または厚み(d)	mm	30	35	32	33	30	30	-	-
樹脂中のアパタイトの 平均アスペクト比(L/d)		15	30	25	30	15	15	-	-
1) 曲げ弾性率	Gpa	5.53	5.65	5.60	15.0	2.40	2.35	4.80	2.00
2) 曲げ強度	Mpa	180	185	183	380	105	100	157	85
3) 引張強度	Mpa	118	127	120	245	55	49	108	49
4) 引張伸び	%	2.5	2.5	2.5	2.0	20	30	2.5	30
5) ノッチ付き Izod	(J/m)	50	50	50	130	260	265	49	245
7) 表面外観 (60° グロス)		75	87	85	80	80	83	70	75

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2000年10月16日出願の日本特許出願（特願2000-314931）、2001年3月30日出願の日本特許出願（特願2001-098880）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明の樹脂組成物から得られる成形体は、強度、剛性、耐熱性が高く、靱性に優れ、またウェルド強度保持率、寸法特性、表面外観、リワーク性に優れるため、包装・容器等の汎用的消費分野や、自動車分野、電気・電子分野、機械・工業分野、事務機器分野、航空・宇宙分野等の各種部品等への応用が期待される。

請 求 の 範 囲

1. 樹脂およびアパタイトから成る樹脂組成物であって、得られた該樹脂組成物中に存在する該アパタイトが、その平均径あるいは平均厚み（ d ）が100nm以下、かつ、該平均径あるいは平均厚み（ d ）と平均長さ（ L ）との比である平均アスペクト比（ L/d ）が5以上の粒子形状で該樹脂組成物中に存在することを特徴とするアパタイト強化樹脂組成物。

2. 樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ゴムのいずれかから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

3. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するリン（ P ）と、カルシウム（ Ca ）およびカルシウム以外の金属（ X ）のモル比（ $Ca + X$ ）/ P が1.20～1.80であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

4. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するカルシウム（ Ca ）およびカルシウム以外の金属（ X ）とカルシウム（ Ca ）のモル比 $Ca / (Ca + X)$ が0.70～1.00であり、かつフッ素（ F ）とカルシウム（ Ca ）およびカルシウム以外の金属（ X ）のモル比（ $Ca + X$ ）/ F が5.0～1000であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

5. アパタイトが、（A）リンとカルシウムとのモル比（ P/Ca ）が0.1以下のカルシウム化合物および（B）リン酸または亜リン酸のエステル化合物

を、(C)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合して原料液とし、該原料液を120℃以上かつ加圧の条件下で水熱合成することによって得られることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

6. アパタイトが、(D)リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物(リン酸カルシウムを除く)からなる混合物、(E)カルシウム以外の金属化合物及び(F)フッ素化合物からなる原料を(C)水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合して原料液とし、該原料液を水熱合成することによって得られることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

7. 該樹脂組成物中に存在する該アパタイトを構成するカルシウム(Ca)およびカルシウム以外の金属(X)とカルシウム(Ca)のモル比 $Ca / (Ca + X)$ が0.80～1.00であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

8. アパタイトが、リン酸八カルシウム化合物を40℃～400℃で加熱処理して得られることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のアパタイト強化樹脂組成物。

9. 樹脂と、平均径あるいは平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であるアパタイトとを配合して得られることを特徴とする樹脂およびアパタイトから成るアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

10. 樹脂原料と、平均径あるいは平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均径あるいは平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均

アスペクト比 (L/d) が 5 以上であるアパタイトとを配合し、重合して得られることを特徴とする樹脂およびアパタイトから成るアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

11. 配合するアパタイトが、(A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が 0.1 以下のカルシウム化合物および (B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を、(C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒に混合して原料液とし、該原料液を 120°C 以上かつ加圧の条件下で水熱合成することによって得られることを特徴とする請求の範囲第 9 項又は第 10 項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

12. 配合するアパタイトが、(D) リン酸カルシウム化合物及びそれ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物 (リン酸カルシウムを除く) からなる混合物、(E) カルシウム以外の金属化合物、(F) フッ素化合物からなる原料を (C) 水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒と混合し、水熱合成することによって得られることを特徴とする請求の範囲第 9 項又は第 10 項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

13. 配合するアパタイトが、リン酸八カルシウム化合物を $40^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ で加熱処理して得られることを特徴とする請求の範囲第 9 項又は第 10 項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

14. 樹脂と、(A) リンとカルシウムとのモル比 (P/Ca) が 0.1 以下のカルシウム化合物および (B) リン酸または亜リン酸のエステル化合物を (C) 水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも 1 種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂が溶融した状態で加熱処理することによって得られることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

15. 樹脂と、(D)リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物(リン酸カルシウムを除く)からなる混合物、(E)カルシウム以外の金属化合物、(F)フッ素化合物からなる原料を(C)水または親水性有機溶媒から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒と混合した原料液とを、樹脂が溶融した状態で加熱処理することによって得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

16. 樹脂とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で加熱処理して得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

17. 樹脂原料と、(A)リンとカルシウムとのモル比(P/Ca)が0.1以下のカルシウム化合物および(B)リン酸または亜リン酸のエステル化合物を(C)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂の重合とアパタイトの水熱合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

18. 樹脂原料と、(D)リン酸カルシウム化合物、それ以外のリン化合物のいずれか又は両方及び必要に応じカルシウム化合物(リン酸カルシウムを除く)からなる混合物、(E)カルシウム以外の金属化合物、(F)フッ素化合物を(C)水または親水性有機溶媒の中から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒に混合した原料液とを混合し、樹脂の重合とアパタイトの合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

19. 樹脂原料とリン酸八カルシウムを配合して40℃～400℃で樹脂の重合とアパタイトの合成を同時に行うことによって得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

20. リン酸八カルシウムが、平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

21. リン酸八カルシウムが、平均厚み(d)が100nm以下であり、かつ、該平均厚み(d)と平均長さ(L)との比である平均アスペクト比(L/d)が5以上であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載のアパタイト強化樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-119495 A (Toray Industries, Inc.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; working example (Family: none)	1-21
PX	JP 2001-89114 A (Maruo Calcium Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims; working example (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2001 (14.12.01)

Date of mailing of the international search report
25 December, 2001 (25.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K3/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-119495 A (東レ株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-21
PX	JP 2001-89114 A (丸尾カルシウム株式会社) 3. 4月. 2001 (03. 04. 01), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリー)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 01

国際調査報告の発送日

25. 12. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495